



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -**  
**ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΒΑΙΜΙΤΗ**  
**ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΘΗΝΑΣ Ξ. ΚΡΕΣΤΟΥ**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**

Δ. ΠΑΝΙΑΣ

Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Ιανουάριος 2013



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ -**  
**ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΒΑΙΜΙΤΗ**  
**ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΘΗΝΑΣ Ξ. ΚΡΕΣΤΟΥ**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ**  
**ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Δ. ΠΑΝΙΑΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π (Επιβλέπων)
2. Ι.ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Η. ΧΑΛΙΚΙΑ, Καθ. Ε.Μ.Π

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ**  
**ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Δ. ΠΑΝΙΑΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π (Επιβλέπων)
2. Ι.ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Η. ΧΑΛΙΚΙΑ, Καθ. Ε.Μ.Π
4. Κ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ, Καθ. Πολυτεχνείου Κρήτης
5. Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Α. ΞΕΝΙΔΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π

**ΑΘΗΝΑ, Ιανουάριος 2013**

*« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Μηχανικών  
Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του  
συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»*

## Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διεξήχθη στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, του Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών της Ανώτατης Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Μέρος της ερευνητικής προσπάθειας χρηματοδοτήθηκε από το Πρόγραμμα Ενίσχυσης Βασικής Έρευνας ΕΜΠ «ΠΡΩΤΑΓΟΡΑΣ 2003», κωδ.65/1406 με επιστημονικό υπεύθυνο τον Αν. Καθηγητή κ. Πάνια Δημήτριο.

Ευχαριστίες εκφράζονται προς τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ.κ. Καθ. Πασπαλιάρη Ιωάννη και Καθ. Χαλικιά Ηλιάνας για τις παρατηρήσεις, προτάσεις και διορθώσεις της διατριβής αυτής.

Επίσης, στην Δρ. Ντέμη Κεραπτσόγλου για τις αναλύσεις Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης που πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Φυσικής του πανεπιστημίου του Όσλο καθώς και για τις παρατηρήσεις της για τις αναλύσεις αυτές. Ιδιαίτερα στο Δρ. Σπύρο Δίπλα για τις αναλύσεις Φωτοηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Ακτίνων Χ, οι οποίες επίσης πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Φυσικής του πανεπιστημίου του Όσλο, και την σημαντική βοήθειά του στην αξιολόγησή τους. Επιπλέον, στον Δρ. Αντώνη Πέππα και στην κ. Θωμά Κατερίνα για τις αναλύσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης που έγιναν στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων -Μεταλλουργών.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερος τον επιβλέποντα Αν. Καθ. Πάνια Δημήτριο για τη συνεχή υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς και τον Καθ. Πασπαλιάρη Ιωάννη για την ευκαιρία που μου έδωσαν, χωρίς να με γνωρίζουν από τις προπτυχιακές σπουδές, να συνεργαστώ μαζί τους.

.....και φυσικά τους φίλους και συναδέλφους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	15
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	17
EXTENDED ABSTRACT .....	19
Εισαγωγή .....	23
Κεφάλαιο 1: Ο Βαιμίτης $\gamma$ -AlOOH .....	25
Εισαγωγή .....	25
1.1. Κρυσταλλική Δομή .....	25
1.2. Θερμική Διάσπαση βαιμίτη .....	30
1.2.1 Μετασχηματισμός $\gamma$ -AlOOH σε $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
1.2.2 Μετασχηματισμός των $\eta$ - και $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> σε $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
1.2.3 Μετασχηματισμός σε $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
1.3 Ανάπτυξη πορώδους και μεταβολές στην ειδική επιφάνεια κατά το σχηματισμό των μεταβατικών αλουμινίων .....	39
1.4 Εφαρμογές .....	41
1.5 Πλεονεκτήματα βαιμίτη έναντι γιββοίτη .....	43
1.6 Συμπεράσματα .....	44
Κεφάλαιο 2: Σύνθεση βαιμίτη .....	45
Εισαγωγή .....	45
2.1 Βιομηχανικές Μέθοδοι Σύνθεσης $\gamma$ -AlOOH .....	45
2.1.1 Υδροθερμική Σύνθεση βαιμίτη .....	45
2.1.2 Μέθοδος Ziegler .....	45
2.1.3 Ινώδης βαιμίτης .....	46
2.2 Έρευνα που σχετίζεται με τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη .....	47
2.2.1 Καταβόθιση .....	47
2.2.2 Υδροθερμικές Μέθοδοι .....	49
2.2.3 Χρήση Μικροκομμάτων .....	50
2.3 Έρευνα που έχει διεξαχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας .....	50
2.4 Συμπεράσματα .....	51
Κεφάλαιο 3. Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές των νανοσωματιδίων .....	53
Εισαγωγή .....	53
3.1 Σύνθεση στην αέρια φάση .....	54

3.1.1	Χημική απόθεση αερίου φάσεως (CVD) .....	54
3.1.2	Χημική απόθεση αερίου φάσεως υποβοηθούμενη από πλάσμα (PACVD) .....	55
3.1.3	Spray pyrolysis .....	55
3.2	Σύνθεση στη στερεή φάση.....	55
3.2.1	Καταστροφή συσσωματωμάτων.....	55
3.2.2	Απ'ευθείας σύνθεση νανοσωματιδίων από στερεά αντιδρώντα .....	56
3.3	Σύνθεση στην υγρή φάση .....	57
3.3.1	Υδατικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων .....	57
3.3.2	Μη υδατικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων.....	60
3.4	Υδροθερμική σύνθεση σε υπερκρίσιμες συνθήκες (Supercritical hydrothermal method).....	61
3.5	Ιδιότητες νανοϋλικών.....	62
3.5.1	Μορφολογικά / δομικά χαρακτηριστικά .....	63
3.5.2	Θερμικές ιδιότητες.....	63
3.5.3	Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες .....	63
3.5.4	Οπτικές ιδιότητες.....	63
3.5.5	Μηχανικές ιδιότητες.....	64
3.6	Εφαρμογές των νανοσωματιδίων .....	64
3.6.1	Ιατρικές εφαρμογές .....	64
3.6.2	Νανοηλεκτρονική .....	65
3.6.3	Περιβάλλον .....	65
3.6.4	Τεχνολογία Διαστήματος .....	66
3.6.5	Διατροφή.....	66
3.6.6	Αισθητήρες .....	66
3.7	Πλεονεκτήματα από τη χρήση νάνο-σωματιδίων- Συμπεράσματα.....	66
Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι ανάλυσης νανοσωματιδίων.....		69
Εισαγωγή .....		69
4.1	Περιθλασιμετρία ακτίνων X.....	69
4.1.1	Βασικές αρχές.....	69
4.1.2	Επεξεργασία δεδομένων περίθλασης ακτίνων X από σκόνες .....	70
4.1.3	Χαρακτηρισμός νανο-σωματιδίων με χρήση ακτίνων X .....	70
4.2	Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης .....	71
4.2.1	Θερμοβαρτομετρική ανάλυση.....	71
4.2.2	Διαφορική Θερμική Ανάλυση.....	72

4.3	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας.....	72
4.3.1	Βασικές αρχές.....	72
4.3.2	Πορώδη και μη πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια .....	73
4.3.3	Εξωτερική και Εσωτερική επιφάνεια.....	74
4.3.4	Μικροπόροι, Μεσοπόροι και Μακροπόροι .....	74
4.3.5	Εφαρμογή των μεθόδων προσρόφησης.....	75
4.3.6	Ισόθερμες ρόφησης .....	76
4.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	79
4.4.1	Βασικές αρχές.....	79
4.4.2	Εφαρμογές της μεθόδου.....	80
4.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης.....	80
4.5.1	Βασικές αρχές.....	80
4.5.2	Διάγραμμα Περίθλασης Επιλεγμένης Περιοχής (Selected area electron diffraction).....	80
4.5.3	Απεικόνιση Φωτεινού & Σκοτεινού Πεδίου.....	81
4.6	Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ(XPS).....	81
4.6.1	Βασικές Αρχές.....	81
4.6.2	Εφαρμογές της μεθόδου.....	83
4.7	Μέθοδοι και Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	83
Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία.....		85
Εισαγωγή.....		85
5.1	Παρασκευή υπέρκορου αργιλικού διαλύματος .....	85
5.2	Μέτρηση της συγκέντρωσης του ΥΑΔ .....	85
5.3	Πειράματα εξουδετέρωσης ΥΑΔ- πειράματα «αλκαλικού δρόμου» .....	86
5.4	Πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε οξέα- πειράματα «όξινου δρόμου» .....	86
Κεφάλαιο 6: Πειράματα εξουδετέρωσης ΥΑΔ – πειράματα «αλκαλικού δρόμου» .....		89
6.1	Επίδραση διαφορετικών ανιόντων στην καταβύθιση λεπτομερών σωματιδίων ένυδρης αλούμινας από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα στους 90°C και 100°C.....	89
6.1.1	Εισαγωγή.....	89
6.1.2	Αντιδραστήρια και Πειραματική Διαδικασία.....	89
6.1.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	90
Αποσταθεροποίηση ΥΑΔ.....		90
Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....		92
Μέσο μέγεθος σωματιδίων.....		93
Ρόφηση N <sub>2</sub> πέντε σημείων.....		94

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	94
6.1.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων .....	96
6.2 Επίδραση θερμοκρασίας, pH, χρόνου και τρόπου γήρανσης στο είδος των ένυδρων αλουμινίων που καταβυθίζονται από ΥΑΔ με προσθήκη HNO <sub>3</sub> .....	98
6.2.1 Εισαγωγή .....	98
6.2.2 Αντιδραστήρια και Πειραματική Διαδικασία.....	98
6.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	98
Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	100
Μέσο μέγεθος σωματιδίων.....	103
6.2.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων .....	105
6.3 Επίδραση του τρόπου προσθήκης του Δ/τος HNO <sub>3</sub> στο ΥΑΔ.....	107
6.3.1 Εισαγωγή .....	107
6.3.2 Πειραματική διαδικασία.....	107
α) «Κρύα» καταβύθιση .....	107
β) Τιτλοδότηση του ΥΑΔ με HNO <sub>3</sub> με σταθερό ρυθμό.....	107
6.3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	107
α) «Κρύα» καταβύθιση .....	107
β) Τιτλοδότηση του ΥΑΔ με HNO <sub>3</sub> με σταθερό ρυθμό.....	108
6.3.4 Συμπεράσματα.....	109
6.4 Συμπεράσματα από τα πειράματα «αλκαλικού δρόμου» .....	110
Κεφάλαιο 7: Πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε οξέα – πειράματα «όξινο δρόμο», Αποτελέσματα & Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	115
7.1 Επίδραση θερμοκρασίας, pH και χρόνου γήρανσης στο είδος των οξειδίων του αλουμινίου που καταβυθίζονται από ΥΑΔ.....	115
7.1.1 Εισαγωγή .....	115
7.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	115
7.1.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	116
Καμπύλες τιτλοδότησης.....	116
Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	118
Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM).....	130
Ανάλυση XPS σε επιλεγμένα δείγματα .....	131
Μορφολογία καταβυθισμένων σωματιδίων.....	134
Ποσότητα δεσμευμένου Na <sub>2</sub> O στο βαιμίτη .....	136
7.1.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης πειραματικής σειράς.....	137



7.2	Επίδραση παρουσίας διαφόρων ανιόντων .....	139
7.2.1	Εισαγωγή .....	139
7.2.2	Πειραματική διαδικασία .....	139
7.2.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	139
	Καμπύλες τιτλοδότησης .....	139
	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	142
	Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση .....	145
	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης .....	149
	Ρόφηση-Εκρόφηση N <sub>2</sub> .....	150
	Θερμική επεξεργασία .....	155
	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	155
	Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην πυκνότητα των στερεών .....	159
	Ρόφηση – Εκρόφηση Αζώτου .....	160
7.2.4	Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων .....	164
7.3	Επίδραση των συνθηκών καταβύθισης βαιμίτη στις φυσικές του ιδιότητες .....	167
7.3.1	Εισαγωγή .....	167
7.3.2	Πειραματική Διαδικασία .....	167
7.3.3	Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων .....	168
	Καμπύλες τιτλοδότησης .....	168
	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	168
	Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση .....	170
	Ρόφηση-Εκρόφηση N <sub>2</sub> .....	171
	Προϊόντα Θερμικής Επεξεργασίας .....	175
	Κρυσταλλογραφική ανάλυση .....	175
	Ρόφηση-εκρόφηση N <sub>2</sub> .....	176
7.3.4	Συμπεράσματα και Σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων .....	179
7.4	Επίδραση του ρυθμού προσθήκης στις ιδιότητες του βαιμίτη που καταβυθίζεται από ΥΑΔ 180	
7.4.1	Εισαγωγή .....	180
7.4.2	Πειραματική Διδικασία .....	180
7.4.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	181
	Κρυσταλλογραφική Ανάλυση .....	181
	Θερμοβαρτομετρική ανάλυση .....	183
	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης .....	186
	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) .....	187

Ανάλυση XPS.....	188
Ρόφηση-Εκρόφηση N <sub>2</sub> .....	191
Θερμική επεξεργασία .....	195
Κρυσταλλογραφική ανάλυση.....	196
Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην πυκνότητα των στερεών .....	199
Ρόφηση-Εκρόφηση N <sub>2</sub> .....	200
7.4.4 Συμπεράσματα.....	204
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα.....	209
Κεφάλαιο 9: Προτάσεις για το μέλλον.....	213
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 .....	227
Μέθοδος Bayer.....	227
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 .....	233
Δημοσιεύσεις.....	233

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Μορφές ορθορομβικής διπυραμίδας, (α) βασική μορφή και (β), (γ), (δ) δευτερεύουσες μορφές [από ιστοχώρο <a href="http://www.metaphysica.nl">www.metaphysica.nl</a> ].....	26
Σχήμα 1.2. Σκαρίφημα της κρυσταλλικής δομής του βαιμίτη, όπως αυτή προέκυψε από την επανάληψη της θεμελιώδους κυψελίδας δομής κατά το επίπεδο των αξόνων b-a [από 3]. .....	27
Σχήμα 1.3 Κρυσταλλική δομή του κρυσταλλικού βαιμίτη (από [2]) .....	28
Σχήμα 1.4. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα κρυσταλλικού και ζελατινώδους/ νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη γ-AlOOH (από [1]) .....	29
Σχήμα 1.5. Αλληλουχία μετασχηματισμών των υδροξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του αργιλίου προς Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [από 1] .....	30
Σχήμα 1.6. Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης κρυσταλλικού και ζελατινώδους βαιμίτη [από 1].....	31
Σχήμα 1.7. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των η-, γ-, θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [από 1].....	32
Σχήμα 1.8. Σχηματική παράσταση της περιοδικής δομής βαιμίτη που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση. Οι εξωτερική διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε μοναδιαία κυψελίδα με διαστάσεις a=23.0Å, b=17.0Å, c=28.7Å η οποία αποτελείται από 4(AlOOH) <sub>2</sub> (δύο επίπεδα). Η εσωτερική διακεκομμένη γραμμή οριοθετεί τη μοναδιαία κυψελίδα του βαιμίτη. Το κενό κατά μήκος του άξονα z είναι 9,51Å και κατά μήκος του άξονα y 5,69Å. Τα βέλη δείχνουν τη μεταφορά ατόμων υδρογόνου όπως περιγράφεται στο κείμενο και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9. [από 15] .....	34
Σχήμα 1.9. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αφυδάτωσης του βαιμίτη. I Βαιμίτης, II (α) μεταφορά ατόμων υδρογόνου (H-Tr) η οποία πραγματοποιείται στην περιοχή ανάμεσα στα επίπεδα (περιοχή A), (β) διάτμηση δομής (S-Sh). III Δομή S <sub>50,0</sub> και δημιουργία κενών ανάμεσα στα δομικά επίπεδα (A) η οποία ακολουθείται από απομάκρυνση μορίων H <sub>2</sub> O από την περιοχή B. IV S <sub>0,0</sub> στοιχειώδης μήτρα, με όλα τα άτομα Al να καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. [από 15] .....	35
Σχήμα 1.10 Σχηματική παράσταση της δομικής αναδιάρθρωσης και της διαδικασίας μετανάστευσης των ατόμων Al. I. Δομή S <sub>0,0</sub> , όπου τα βέλη δείχνουν τη μετακίνηση των ατόμων Al1 και Al2 προς τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις, οι οποίες παρουσιάζονται ως λεπτές συνεχόμενες γραμμές. Τα αντίστοιχα κενά φαίνονται ως (□). Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τους δεσμούς που σπάνε λόγω αυτής της μετακίνησης. II-VI διάφορες δομές με την τελευταία να είναι η πιο σταθερή και να χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη κατανομή των τετραεδρικών θέσεων. [από 15] .....	36
Σχήμα 1. 11. Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής σπινελίου. Οι λευκές σφαίρες αντιστοιχούν σε ιόντα οξυγόνου, οι μεγάλες σκούρες αντιστοιχούν σε θέσεις οκταεδρικής σύνταξης, ενώ οι μικρές σκούρες σε θέσεις με τετραεδρική σύνταξη. Φαίνονται επίσης και οι κενές ενδιάμεσες θέσεις [από 17].....	37
Σχήμα 1.12. (α) Συναρμογή του Al <sup>3+</sup> στις μεταβατικές αλούμινες. 1-τετραεδρική θέση, 2- οιωνεί-τριεδρική, 3-οιωνεί-οκταεδρική και 4-οκταεδρική. (β) Κρυσταλλική δομή της θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [από 16] .....	38

Σχήμα 1.13. (α) Δομή και μορφολογία της ρομβοεδρικής στοιχειώδους κυψελίδας δομής και (β) διάταξη των επιπέδων $Al^{3+}$ και $O^{2-}$ της $\alpha-Al_2O_3$ [από <a href="http://sapphire-technics.com">http://sapphire-technics.com</a> ].....	39
Σχήμα 3.1. Μεταβολές στο στερεό σε μάκρο – και μικρο- επίπεδο κατά τη διάρκεια λειοτριβισής του (από [71]) .....	56
Σχήμα 3.2. Μηχανισμός εμφάνισης σωματιδίων σε νερό σε υπο-κρίσιμες και υπερ-κρίσιμες συνθήκες (από [71]) .....	62
Σχήμα 4.1. Ισόθερμες ρόφησης (α) κατά Brunauer, Emmet και Teller [από 95] και (β) κατά F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing [από 97].....	73
Σχήμα 4.2. Πόροι που δημιουργούνται από συσσωματώματα (α) σφαιρικών σωματιδίων και (β) σωματιδίων σχήματος πλακιδίου [από 95] .....	74
Σχήμα 4.3. Ισόθερμες ρόφησης (α) για σκόνη (i) αποτελούμενη από μη πορώδη σωματίδια, (ii) αποτελούμενη αποκλειστικά από μικροπόρους, (iii) της ίδιας εξωτερικής επιφάνειας με την (i) αλλά αποτελούμενη από μικρο-πορώδη σωματίδια, και (β) στερεού (i) αποτελούμενο από μεσοπορώδεις κόκκους, (ii) που είναι αποκλειστικά μικροπορώδες, (iii) κοκκώδες στερεό με το ίδιο μεσο-πορώδες σύστημα με το (i) που περιέχει όμως και μικροπόρους [από 95] .....	75
Σχήμα 4.4. Τύποι βρόχων υστέρησης [από 98] .....	78
Σχήμα 4.5. Αναθεωρημένοι τύποι βρόχων υστέρησης [από 95].....	78
Σχήμα 4.6. Κατάταξη βρόχων υστέρησης κατά IUPAC, 1985 [από 95].....	78
Σχήμα 4.7 Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [από 101].....	80
Σχήμα 4.8. Δύο διαφορετικές διατάξεις στο TEM για προβολή του διαγράμματος περίθλασης (αριστερά) και απεικόνιση [από 102].....	81
Εικόνα 4.9. Διαδικασία αποβολής δευτερευόντων ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων Auger) [από 105] .....	82
Σχήμα 6.1.1 Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν κατά την προσθήκη των οξέων σε αργιλικό διάλυμα στους (α) 90°C και (β) 100°C. ♦: βαιμίτης, * : μπλαγερίτης, ♣: γιββοίτης .....	92
Σχήμα 6.1.2. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών N-T90 (α) και N-T100 (β, γ) .....	95
Σχήμα 6.1.3. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών (α) Cl-T90 και (β) Cl-T100.....	95
Σχήμα 6.1.4. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών S-T90 (α,β) και S-T100 (γ).....	96
Σχήμα 6.1.5. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών κατακρυσμνισμάτων (α) P-T90 και (β) P-T100 .....	96
Σχήμα 6.2.1. Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης με τη θερμοκρασία και την οξύτητα. Το ποσοστό καταβύθισης υπολογίστηκε για χρόνο γήρανσης του πολφού 2 ώρες υπό σταθερή θερμοκρασία και ανάδευση, χωρίς ρύθμιση του pH. ....	100
Σχήμα 6.2.2. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 50°C (G: γιββοίτης, B: Μπλαγερίτης) .....	101

Σχήμα 6.2.3. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 70°C (G: γιββσίτης, B: Μπαγερίτης, Bh: βαιμίτης).....	102
Σχήμα 6.2.4.. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 90°C (G: γιββσίτης, B: Μπαγερίτης, Bh: βαιμίτης).....	103
Σχήμα 6.2.5. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 90°C και σταθερό pH9 για γήρανση (α) 24 ώρες, (β)120ώρες, (γ) 2 εβδομάδες (G: γιββσίτης, B: Μπαγερίτης, Bh: βαιμίτης) .....	105
Σχήμα 6.3.1. Καμπύλη τιτλοδότησης ΥΑΔ (120g/l Na <sub>2</sub> O, 132g/l Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) με HNO <sub>3</sub> 2N στους 90°C και ρυθμό προσθήκης 3ml/min .....	108
Σχήμα 6.3.2. Καμπύλη διαλυτότητας Al στο διμερές σύστημα Al(OH) <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O στους 25°C .....	109
Σχήμα 7.1.1. Καμπύλες τιτλοδότησης HNO <sub>3</sub> 2N από υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασίες 30, 60 και 90°C Στις καμπύλες αυτές, διακρίνονται τρεις περιοχές. ....	116
Σχήμα 7.1.2 Διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών του αργιλίου στους 25°C.....	117
Σχήμα 7.1.3 Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 30°C (α)3N305Z, (β) 3N306Z, (γ) 3N307Z, όπου 0h<Z<168h .....	119
Σχήμα 7.1.4. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 60°C (α)3N605Z, (β) 3N606Z, (γ) 3N607Z, όπου 0h<Z<168h .....	119
Σχήμα 7.1.5. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 90°C (α)3N905Z, (β) 3N906Z, (γ) 3N907Z, όπου 0h<Z<168h. ....	120
Σχήμα 7.1.6. Θερμοκρασίες, pH και χρόνοι γήρανσης που ευνοούν τη σύνθεση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη από ΥΑΔ.....	122
Σχήμα 7.1.7. Σχέση μεταξύ του εύρους των κορυφών πολύ καλά κρυσταλλωμένης καθαρής α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3N9070 και (β)3N907144 .....	124
Σχήμα 7.1.8. Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στο μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη που αναπτύσσονται κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [120] .....	125
Σχήμα 7.1.9. Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στο μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη που αναπτύσσονται κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [140] .....	126
Σχήμα 7.1.10. Επίδραση του pH στο ρυθμό αύξησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [120] στους 90°C.....	127
Σχήμα 7.1.11. Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων βαιμιτών κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [020], [120], [140] και [200] για τα δείγματα (α) 3N606Z και (β) 3N607Z, με 0<Z<168ώρες .....	129
Σχήμα 7.1.12. Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων βαιμιτών κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [020], [120], [140] και [200] για τα δείγματα (α) 3N905Z, (β) 3N906Z και (γ) 3N907Z, με 0<Z<168ώρες.....	130

Σχήμα 7.1.13. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) για τα δείγματα (α) 3N9070 και (β) 3N907168, για το οποίο φαίνεται και η περιθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης προοχής.....	131
Σχήμα 7.1.14. Φάσματα ανάλυσης επιφάνειας με τη μέθοδο XPS α) όλο το φάσμα, (β) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του Na, (γ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του C, και (δ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του O.....	132
Σχήμα 7.1.15. (α) Φάσμα ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή υποστοιβάδα 2p του Al (β) διάγραμμα των παραμέτρων Auger.....	134
Σχήμα 7.1.16. Επίδραση της θερμοκρασίας στην μορφολογία των κατακρυσμωμάτων βαιμίτη (α) 3N3070, (β) 3N6070 και (γ) 3N9070.....	135
Σχήμα 7.1.17. Επίδραση του pH στη μορφολογία των κατακρυσμωμάτων βαιμίτη (α) 3N9050, (β) 3N9060 και (γ) 3N9070.....	136
Σχήμα 7.1.18. Επίδραση του χρόνου γήρανσης στη μορφολογία των κατακρυσμωμάτων βαιμίτη (α) 3N9050, (β) 3N905168.....	136
Σχήμα 7.2.1. Καμπύλες τιτλοδότησης HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH και H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2N με υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασία 60°C	140
Σχήμα 7.2.2. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που προέκυψαν κατά την τιτλοδότηση διαφόρων οξέων με ΥΑΔ στους 60°C και pH7 μετά από 24ώρες γήρανση.....	143
Σχήμα 7.2.3. (α) Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTA για τα στερεά που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων ανιόντων στους 60°C, pH7, χρόνο γήρανσης 24ώρες, (β) διάγραμμα TG/DTG για το δείγμα 3BCH60724.....	146
Σχήμα 7.2.4. Σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας μετασχηματισμού σε μεταβατική αλούμινα των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BN60724, 3BCl60724, 3BS60724 και 3BCH60724 και (α) του μέσου κρυσταλλικού μεγέθους και (β) του αριθμού των ροφημένων νερών.....	148
Σχήμα 7.2.5. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BN60724, (β) 3BCl60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724.....	150
Σχήμα 7.2.6. Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης N <sub>2</sub> από τους βαιμίτες (α) 3BN60724, (β) 3BCl60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724.....	152
Σχήμα 7.2.7. Καμπύλες κατανομής πόρων για τους βαιμίτες (α) 3BN60724, (β) 3BCl60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724.....	153
Σχήμα 7.2.8. Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών (α) 3BN60724, (β) 3BCl60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724 για θερμοκρασίες μεταξύ 370 και 900°C. ♦:βαιμίτης, ♣:γ/η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♠:γ/η/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ★:δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ✱:3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SO <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O, ✶:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	157
Σχήμα 7.2.9. Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών (α) 3BN60724, 3BCl60724 και 3BCH60724 στους 1100°C για μία ώρα και (β) 3BN60724, 3BCl6072 και 3BS60724 στην ίδια θερμοκρασία για δύο ώρες. ♣: α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ★: δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♠: β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♠: θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♠: γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ✶: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	159

Σχήμα 7.2.10. Μεταβολή της πυκνότητας των στερεών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής τους επεξεργασίας. Οι τιμές πυκνότητας για όλα τα δείγματα αντιστοιχούν σε 1ώρα παραμονή στην αντίστοιχη θερμοκρασία εκτός από τα δείγματα 3BN60724_cal1100, 3BCI60724_cal1100 και 3BS60724_cal1100 (2ώρες). .....	160
Σχήμα 7.2.11. Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης N <sub>2</sub> των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BN60724, (β)3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ)3BCH60724 .....	161
Σχήμα 7.2.12. Απεικόνιση του δείγματος 3BCH60724_cal390 στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο .....	162
Σχήμα 7.2.13. Κατανομή του όγκου των πόρων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α)3BN60724, (β)3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ)3BCH60724 .....	163
Σχήμα 7.2.14. Μεταβολή (α) της ειδικής επιφάνειας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και (β) του μεγέθους των πόρων τους, για τις διάφορες θερμοκρασίες θερμικής τους επεξεργασίας.....	164
Σχήμα 7.3.1. Καμπύλες τιτλοδότησης HCl 2N από υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασία 30, 60 και 90°C .....	168
Σχήμα 7.3.2. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν κατά την τιτλοδότηση HCl 2N με υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασίες 30, 60 και 90°C και διάφοροι χρόνοι γήρανσης.....	169
Σχήμα 7.3.3. Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων 3BCI30748, 3BCI6062, 3BCI6070, 3BCI9050, 3BCI9060 και 3BCI9070.....	171
Σχήμα 7.3.4. Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου των δειγμάτων (α) 3BCI6062, (β) 3BCI6070, (γ) 3BCI9050, (δ) 3BCI9060 και (ε) 3BCI9070.....	173
Σχήμα 7.3.5. Καμπύλες κατανομής των πόρων για τα δείγματα (α) 3BCI6062, (β) 3BCI6070, (γ) 3BCI9050, (δ) 3BCI9060 και (ε) 3BCI9070.....	174
Σχήμα 7.3.6. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BCI9060 και (β) 3BCI9070. ♣:γ/η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♠:γ/η/δ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ★:δ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ▲:β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ■:α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	176
Σχήμα 7.3.7. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης –εκρόφησης αζώτου και κατανομή πόρων για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α), (β) 3BCI9060 και (γ), (δ) 3BCI9070 .....	178
Σχήμα 7.3.8. Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070 .....	178
Σχήμα 7.3.9. Μεταβολή του μεγέθους των πόρων για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070.....	179
Σχήμα 7.4.1. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς ανάμειξης του ΥΑΔ με το Δ/μα HCl 2N. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται και οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης των κρυστάλλων του βαιμίτη. ....	182
Σχήμα 7.4.2. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTA για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης αργιλικού στους 90°C, pH7, χρόνο γήρανσης 0min .....	184

Σχήμα 7.4.3. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των δειγμάτων 5BCI9070 και 5BCI9070_cal210, όπου φαίνεται η αύξηση της κρυσταλλικότητάς του τελευταίου σε σχέση με το πρόδρομο βαιμίτη.....	185
Σχήμα 7.4.4. Μεταβολή πάχους κρυσταλλιτών και αριθμού περιεχομένων νερών για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης.....	185
Σχήμα 7.4.5. Μορφολογία των σωματιδίων των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 1BCI9070, (β) 5BCI9070, (γ) 10BCI9070 και (δ) απBCI9070.....	187
Σχήμα 7.4.6. Επιλεγμένες εικόνες TEM των δειγμάτων βαιμίτη (α) 1BCI9070, (β) 5BCI9070, (γ) 7BCI9070 και (δ) 10BCI9070. Στην εικόνα (γ) φαίνεται επίσης το κυψελωτό υπόστρωμα C πάνω στο οποίο αποτέθηκαν τα δείγματα.....	188
Σχήμα 7.4.7. Φάσματα ανάλυσης επιφάνειας με τη μέθοδο XPS, α) όλο το φάσμα (survey), (β) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του Na και της κορυφής Auger O KLL, (γ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του C, Cl, και Al, και (δ) φάσματα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή στοιβάδα 1s του O.....	189
Σχήμα 7.4.8. Περιοχή του φάσματος της ενέργειας δεσμού όπου εμφανίζεται το Al	190
Σχήμα 7.4.9. Διάγραμμα παραμέτρων Auger για τα δείγματα 3N9070 και 3BCI9070.....	191
Σχήμα 7.4.10. Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τους βαιμίτες (α)1BCI9070, (β) 3BCI9070,(γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070,(ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070 .....	192
Σχήμα 7.4.11. Κατανομή πόρων για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α) 1BCI9070, (β) 3BCI9070, (γ) 5BCI9070, (δ)7BCI9070, (ε)10BCI9070 και (στ) απBCI9070 .....	193
Σχήμα 7.4.12. Επίδραση του (α) κρυσταλλικού μεγέθους και (β) των πόρων των βαιμιτών που προέκυψαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης στην θερμοκρασία μετασχηματισμού τους σε γ/η- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	195
Σχήμα 7.4.13. Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας (α) του βαιμίτη 5BCI9070 μέχρι τους 900°C, (β) όλων των δειγμάτων στους 1100°C εκτός του 5BCI9070, (γ) του βαιμίτη 5BCI9070 στους 1100°C . ♦: βαιμίτης, ♠:γ/η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ♣:γ/η/δ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ★:δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ▲:β- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ■:α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	198
Σχήμα 7.4.14. Μεταβολή πυκνότητας των στερεών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής τους επεξεργασίας.....	199
Σχήμα 7.4.15. Μεταβολή (α) της ειδικής επιφάνειας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και (β) του μεγέθους των πόρων τους, για τις διάφορες θερμοκρασίες θερμικής τους επεξεργασίας.....	200
Σχήμα 7.4.16. Σχέση ειδικής επιφάνειας πρόδρομων βαιμιτών και ειδικής επιφάνειας της η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στην οποία μετασχηματίζονται στους 400°C .....	201
Σχήμα 7.4.17. Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N <sub>2</sub> για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 1BCI9070, (β) 3BCI9070, (γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070, (ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070 .....	202



Σχήμα 7.4.18. Κατανομή του όγκου των πόρων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α) 1BCI9070, (β) 3BCI9070, (γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070, (ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070 .....203

Σχήμα 8.1. Θερμοκρασίες, pH και χρόνος γήρανσης που ευνοούν τη σύνθεση ψεύδο-βαιμίτη από ΥΑΔ.....209



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Τυπικές ιδιότητες της μεταλλουργικής αλούμινας.....	42
Πίνακας 2.1 Τυπικές ιδιότητες βαιμίτη παραγόμενου με τη μέθοδο Ziegler .....	46
Πίνακας 2.2. Ινώδης βαιμίτης <i>Baumat</i> .....	47
Πίνακας 4.1. Ταξινόμηση των πόρων σύμφωνα με το πλάτος <i>w</i> .....	75
Πίνακας 6.1.1. Συγκεντρωτικός πίνακας των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων και αποτελέσματα.....	91
Πίνακας 6.1.2. Απόκλιση της τιμής pH για θερμοκρασίες 5-90°C από την τιμή στους 25°C....	91
Πίνακας 6.1.3. Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων μεταξύ $\text{NaAl(OH)}_4$ και καθενός από τα οξέα $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ και $\text{H}_3\text{PO}_4$ , οι οποίες οδηγούν σε βαιμίτη ή γιββοίτη στους 90 και 100°C.....	93
Πίνακας 6.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών 1) pH αμέσως μετά την προσθήκη του διαλύματος $\text{HNO}_3$ ( $t=0$ ), 2) pH στο τέλος των πειραμάτων( $t=2h$ ).....	99
Πίνακας 6.2.2. Μέσο μέγεθος σωματιδίων των στερεών αμέσως μετά την προσθήκη $\text{HNO}_3$ ( $t = 0h$ ) και στο τέλος των πειραμάτων ( $t = 2h$ ).....	103
Πίνακας 6.4.1. Αποτελέσματα πειραμάτων αποσταθεροποίησης ΥΑΔ.....	112
Πίνακας 6.4.2. Προκαταρκτικά πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε διάλυμα $\text{HNO}_3$ .....	113
Πίνακας 7.1.1. Εκτίμηση μεγέθους κρυσταλλιτών για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορες θερμοκρασίες, pH και χρόνους γήρανσης.....	125
Πίνακας 7.2.1. Εκτίμηση μεγέθους κρυσταλλιτών $\text{AlOOH}$ μετά από γήρανση 24ωρών παρουσία διαφόρων οξέων σε $T=60^\circ\text{C}$ , pH7.....	144
Πίνακας 7.2.2. Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός ροφημένων νερών στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων ανιόντων.....	147
Πίνακας 7.2.3. Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων οξέων.....	151
Πίνακας 7.2.4. Μέγεθος και όγκος πόρων για τα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724, 3BS60724 και 3BCH60724 προς το μέγεθος των πόρων.....	154
Πίνακας 7.2.5. Χαρακτηριστικά των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφορετικών ανιόντων.....	155
Πίνακας 7.2.6. Χαρακτηριστικά των φάσεων που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων οξέων στους $60^\circ\text{C}$ , pH7 και χρόνο γήρανσης 24ώρες.....	165
Πίνακας 7.3.1. Μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη για τις διάφορες συνθήκες καταβύθισης. .	170
Πίνακας 7.3.2. Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός νερών στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν στις διάφορες πειραματικές συνθήκες.....	171
Πίνακας 7.3.3. Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία $\text{Cl}^-$ σε διάφορες θερμοκρασίες και pH.....	172
Πίνακας 7.4.1. Μέγεθος των κρυσταλλιτών βαιμίτη για τους διάφορους ρυθμούς προσθήκης.....	182
Πίνακας 7.4.2. Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός νερών ροφημένων στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης.....	184
Πίνακας 7.4.3. Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης.....	191

Πίνακας 7.4.4. Μέγεθος και όγκος πόρων για τα δείγματα νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών.....	194
Πίνακας 7.4.5. Χαρακτηριστικά των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης.....	196
Πίνακας 7.4.6. Ιδιότητες νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης αργιλικού διαλύματος σε HCl.....	206
Πίνακας 7.4.7. Σύγκριση ιδιοτήτων της γ-αλούμινας που προέρχονται από βαιμίτες οι οποίοι συντίθεται βιομηχανικά και από νανο-κρυσταλλικούς βαιμίτες που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσία HCl.....	208

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα νανοϋλικά, αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών τα οποία λόγω των μοναδικών χημικών, μορφολογικών, θερμικών, ηλεκτρομαγνητικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε εκατοντάδες εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα παρέχοντας δυναμικό προόδου σε πεδία όπως η ιατρική, η περιβαλλοντική προστασία και η ενεργειακή απόδοση. Μάλιστα, η νανο-τεχνολογία θεωρείται ότι αποτελεί μια από τις τεχνολογίες - κλειδιά του 20<sup>ου</sup> αιώνα, με την οικονομική της σημασία να αυξάνεται ραγδαία. Λόγω της ευρείας έρευνας που συντελείται σε παγκόσμιο επίπεδο, αλλά και της πληθώρας των εφαρμογών τους, στις 18 Οκτωβρίου του 2011 το ευρωπαϊκό κοινοβούλιο εξέδωσε ενιαίο ορισμό για τα νανοϋλικά «που θα μπορεί να εφαρμοστεί ευρύτερα στο σύνολο της ενωσιακής νομοθεσίας που αφορά τα νανοϋλικά». Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό το νανοϋλικό ορίζεται ως «φυσικό, περιστασιακό ή μεταποιημένο υλικό που περιέχει σωματίδια, σε μη δεσμευμένη μορφή ή ως σύμπλογμα ή συσσωμάτωμα και του οποίου ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm - 100 nm».

Μια από τις πολλές χρήσεις των νανοϋλικών είναι αυτή της κατασκευής καταλυτών, υποστρωμάτων καταλυτών, ροφητών και μεμβρανών. Μελέτες έχουν δείξει ότι η απόδοση των προϊόντων αυτών ενισχύεται από την ύπαρξη ομοιογενούς μικροδομής, χωρίς ρωγμές και ατέλειες καθώς και ομοιόμορφης κατανομής μεγέθους σωματιδίων, ιδιότητες που επιτυγχάνονται όταν τα προϊόντα αυτά παρασκευάζονται από νανο-δομημένες σκόρες.

Η γ-αλούμινα, αποτελεί πρώτη ύλη για προϊόντα που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εφαρμογές ετερογενούς κατάλυσης είτε ως καταλύτης είτε ως υπόστρωμα καταλυτών, ως ροφητές σε διεργασίες εξευγενισμού και απορρόπησης, ως ενισχυτικά σε σύνθετα υλικά, για τη σύνθεση μεμβρανών για το διαχωρισμό ροών αποβλήτων και τροφών καθώς και για την παρασκευή ροφητικών υλικών. Πρόδρομο υλικό για την παρασκευή γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς και όλων των υπολοίπων μεταβατικών ή ενεργών αλουμινών (η-, δ- και θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές εφαρμογές, αποτελεί τόσο το υδροξείδιο του αργιλίου (γιββοίτης, Al(OH)<sub>3</sub>) όσο και το οξυ-υδροξείδιο του αργιλίου (βαιμίτης, AlOOH). Μάλιστα, ο γιββοίτης που προκύπτει κατά τη διεργασία Bayer αποτελεί την κυρίαρχη πρώτη ύλη και συγχρόνως την παλαιότερη για την παρασκευή εμπορικών προϊόντων ενεργής αλούμινας, παρόλο που για τη μετατροπή του στις προαναφερθείσες ενεργές αλούμινες απαιτείται ο μετασχηματισμός του σε βαιμίτη. Σε πολλές πάντως περιπτώσεις προτιμάται να χρησιμοποιείται βαιμίτης που παράγεται με τη μέθοδο Ziegler, ο οποίος μάλιστα είναι υψηλής καθαρότητας και ευνοεί περισσότερο τη χρήση της παραγόμενης από αυτόν ενεργής αλούμινας σε καταλυτικές εφαρμογές.

Παρόλη όμως την υπεροχή του βαιμίτη ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση μεταβατικών αλουμινών, και κυρίως γ-αλούμινας, η σύνθεσή του θεωρείται ενεργοβόρα σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον γιββοίτη. Έτσι ο γιββοίτης παράγεται για περισσότερα από 100 χρόνια με καταβύθιση από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα που αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν της διεργασίας Bayer.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης βαιμίτη για την παρασκευή καταλυτών σε σχέση με τον γιββοίτη, και μάλιστα με νανο-δομή, έχει ωθήσει πολλούς ερευνητές σε έρευνα

σχετική με τη σύνθεση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη με μετατροπή υπάρχουσών μεθόδων ή με την ανάπτυξη νέων.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι η καταβύθιση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα, διαλύματα που προκύπτουν από τη διεργασία Bayer. Βασικός σκοπός ήταν η ομοιογενής καταβύθιση του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη, δηλαδή απουσία φύτρων βαιμίτη, και μάλιστα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C.

Η αποσταθεροποίηση του υπέρκορου αργιλικού διαλύματος συγκέντρωσης 120g/l Na<sub>2</sub>O και 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, το οποίο συντέθηκε εργαστηριακά, επιχειρήθηκε αρχικά με προσθήκη διαφόρων οξέων (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από ή ίσες με 100°C, pH μέχρι 7 (πλήρης εξουδετέρωση) και για διάφορους χρόνους γήρανσης. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στην καταβύθιση γιββόιτη σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση την περίπτωση όπου η γήρανση πραγματοποιήθηκε υπό σταθερές συνθήκες pH, όπου το κατακρύμνισμα ήταν ένα μίγμα γιββόιτη - βαιμίτη.

Αντίθετα, πληθώρα βιβλιογραφικών πηγών ανέφερε ότι βαιμίτης μπορεί να καταβυθιστεί από άλατα του αργιλίου, τα οποία όμως, σε αντίθεση με το αργιλικό διάλυμα, είναι όξινα. Αποφασίστηκε λοιπόν, το ίδιο το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα να χρησιμοποιηθεί ως μέσο εξουδετέρωσης διαλυμάτων οξέων (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH). Η αλλαγή αυτή στην πειραματική διαδικασία, οδήγησε στην καταβύθιση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη στο θερμοκρασιακό εύρος από 30-90°C, pH μεταξύ 5 και 7 και για χρόνους γήρανσης από καθόλου έως 48 ώρες. Από τα πειράματα αυτά, φάνηκε ότι τα ανιόντα που είναι παρόντα επηρεάζουν τις συνθήκες καταβύθισης, ενώ υπάρχει ένας βέλτιστος συνδιασμός T - pH- χρόνου γήρανσης για τον οποίο τα πρώτα κατακρύμνισμα νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη είναι ταυτοποιήσιμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας να μειώνει το απαιτούμενο pH και το χρόνο γήρανσης για την ανάπτυξη των κρυστάλλων βαιμίτη.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συνθηκών (παρόντα ανιόντα, T, pH) στις ιδιότητες του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη που τον καθιστούν πρώτη ύλη για σύνθεση μεταβατικών αλουμινίων για καταλυτικές εφαρμογές, καθώς η μικροδομή του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη αντικατοπτρίζεται στα προϊόντα θερμικής του επεξεργασίας. Τέτοιες ιδιότητες, είναι η ειδική επιφάνεια (τόσο του πρόδρομου βαιμίτη όσο και της γ-αλούμινας που προκύπτει με θερμική του επεξεργασία), η παρουσία μέσο-πόρων στη μεταβατική αλούμινα καθώς και η θερμική της σταθερότητα.

Μεταβάλλοντας τις συνθήκες καταβύθισης, επιτεύχθηκε η καταβύθιση βαιμιτών με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των 4 - 4,5nm, ειδικής επιφάνειας από 85 έως 171m<sup>2</sup>/g και με μέγεθος πόρων στο εύρος του μεσο-πορώδους. Τα αντίστοιχα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) αποτελούνταν επίσης από νανο-κρυστάλλους, παρουσίασαν ειδικές επιφάνειες από 180 έως 280 m<sup>2</sup>/g, μέσο-πορώδες καθώς και θερμική σταθερότητα μέχρι τους 900°C, ιδιότητες συγκρίσιμες με την γ-αλούμινα που προέρχεται από βαιμίτες που συντίθενται βιομηχανικά.

## EXTENDED ABSTRACT

Nanomaterials are materials that, due to their very small scale (in the range of 1-100nm), present unique chemical, morphological, thermal, electromagnetic, optical and mechanical properties, providing potential for progress in the fields of medicine, environmental protection and energy efficiency. Since nano-technology is considered as a key technology of the 20<sup>th</sup> century, having a rapidly growing economic value, the European Commission adopted on the 18<sup>th</sup> of October 2011 a uniform definition for “Nanomaterials” according to which nanomaterial is «*a natural, incidental, or manufactured material containing particles, in an unbound state or as an aggregate or as an agglomerate and where, for 50% or more of the particles in the number size distribution, one or more external dimensions is in the size range 1 nm - 100 nm*».

Nanomaterials are used, amongst others, in the construction of catalysts and catalyst supports, absorbents and membranes. The performance of such products is enhanced by a homogeneous microstructure, crackles and defect free, as well as from a homogeneous particle size distribution, properties obtained when the raw materials used are nano-structured powders. Transition alumina,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprises a common raw material that is extensively used in heterogenous catalytic applications, either for the construction of catalysts or catalyst supports, or absorbents in refining and decontamination applications. Precursors of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and of all activated transition aluminas ( $\eta$ -,  $\delta$ - και  $\theta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) used in catalytic applications, are aluminium hydroxide (also known as gibbsite, Al(OH)<sub>3</sub>) and aluminium oxy-hydroxide (boehmite, AlOOH).

Gibbsite, product of the Bayer process, comprises the predominant and the most used raw material for the production of commercial activated alumina, although it requires its transformation to boehmite, before it can be transformed to the aforementioned transition aluminas. On the other hand, there are plenty of applications, where boehmite produced by the Ziegler method is preferentially used, due to the high purity it comprises.

Because of the advantages of boehmite in the production of catalysts with nano-structures, a great amount of research has been conducted related to the synthesis of nano-crystalline boehmite either by converting existing methods or developing new ones. The current work, aims at precipitating nano-crystalline boehmite from supersaturated sodium aluminate (SSA) solutions that are by-products of the Bayer process. The main goal is the homogeneous precipitation of nano-crystalline boehmite, with no added boehmite seeds, at temperatures lower than 100°C.

Based on previously conducted studies, the distabilization of the SSA solution (with concentration 120g/l Na<sub>2</sub>O and 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was initially performed by the addition of different acids (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) at temperatures lower than or equal to 100°C, pH up to 7 and for various ageing times of the precipitate in the mother liquor. This procedure resulted in the precipitation of gibbsite, with the exception of ageing under constant pH conditions, which caused the precipitation of a mixture of gibbsite and boehmite.

On the other hand, the bibliographic research showed that boehmite can be precipitated from solutions of aluminate salts. These studies differed from the current one in the pH of the starting solution: solutions of aluminate salts are acidic while the SSA solution is strongly alkaline (pH~ 13,65). Therefore, during their neutralization, different species arise, leading to a different final precipitate.

Considering this, it was decided to alter the neutralization procedure: instead of using acids in order to lower the pH of the SSA solution, the SSA solution was used as neutralization agent. This modification proved sufficient for the precipitation of nano-crystalline boehmite at atmospheric conditions. **Therefore, the supersaturated sodium aluminate solutions that are by-products of the Bayer process can be used for the production of nano-crystalline boehmite at atmospheric conditions, using cheap reagents, such as inorganic acid solutions.**

**Precipitation conditions of nano-crystalline boehmite:** The precipitation of nano-crystalline boehmite as a result of the neutralization of acidic solutions by the addition of SSA solutions was proved to be a factor of the anions present. The experimental results showed that there is an optimum combination of temperature – pH- ageing time for which the first boehmite precipitates are detectable. It was also revealed that a rise in temperature lowers the required pH and ageing time for the development of boehmite crystallites. This combination is presented in the following figure.

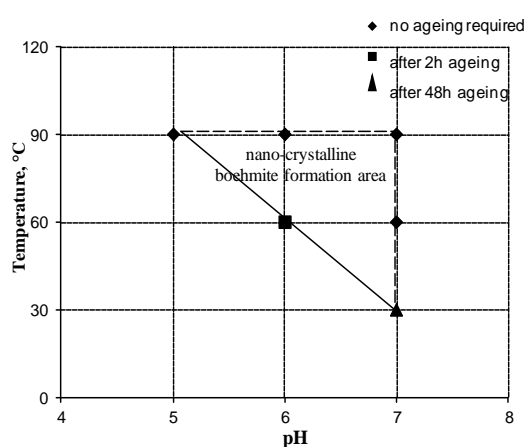


Figure A. Combination of T-pH-ageing time conditions that favor the formation of nano-crystalline boehmite from SSA solutions

The nano-crystalline boehmite formation area presented in the aforementioned Figure, corresponds to the neutralization of monoprotic inorganic acids  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$ . In the presence of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  mild precipitation conditions ( $T=60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}7$ ) favour the formation of nano-crystalline boehmite after 24h ageing in the mother liquor, while in the presence of  $\text{PO}_4^{3-}$  under the same conditions, no boehmite is formed. Longer ageing times are required under the same conditions in the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  in order for boehmite to be detectable.

**Crystallinity and crystallite size:** The crystallinity of precipitates was a factor of both temperature and pH. High temperatures, pH and ageing times resulted in nano-boehmites with better crystallinity.

Experimental results showed that a big crystallite size does not necessarily imply a better crystallinity of the boehmite precipitates. Safe conclusions concerning crystallinity can only be drawn by comparing the values of  $d_{020}$ .

Additionally, the shorter the precipitation time, the lower the crystallinity of nano-boehmite precipitates as a result of increased supersaturation. On the other hand, there is an optimum precipitation time upon which the nano-crystallites of boehmite present the highest width (but not the best crystallinity) as a result of intercalated waters between the double layers of the crystallite structure of nano-boehmite.



Beyond this optimum precipitation time, crystallites become shorter due to the different growth mechanism involved. Changes in the crystallite size and morphology dictate the properties of nano-crystalline boehmite.

**Morphology:** As far as the particles morphology is concerned, the presence of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  resulted in agglomerated plates, while in the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$  the formation of spherical particles was favored.

**Specific surface area:** The experimental results showed that a multilayered structure of nano-boehmite in conjunction with a high pore volume over pore size ratio, favored high specific surface areas. Under the same experimental conditions, the nano-crystalline boehmite precipitated in the presence of  $\text{Cl}^-$  had a higher specific surface area compared to the one precipitated in the presence of  $\text{NO}_3^-$ . Oxalic anions ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) also enhanced the specific surface area of nano-crystalline boehmites.

**Pore size distribution:** Nano-crystalline boehmites precipitated in the presence of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ , presented narrow pore size distribution in the mesoporous range. The presence of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  caused the formation of micropores while  $\text{SO}_4^{2-}$  in the formation of meso- and macro-pores. As far as the precipitation conditions are concerned, increased temperatures and pH favor structures with narrow pore size distribution in the mesoporous range, an important property when a material is to be used in catalytic applications. At lower temperatures, similar pore size distributions can be achieved by elevated ageing time.

**Transformation temperature:** Microporosity rose the required temperature for the transformation of nano-crystalline boehmite to  $\eta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , however facilitated its transformation to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . At the same time, the transformation temperature of nano-crystalline boehmite to  $\eta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was also a factor of the amount of water molecules and their place in the crystal structure. In fact, water molecules intercalated between the double layers of the crystal structure of nano-crystalline boehmite are difficult to remove; therefore the transformation temperature is increased. On the other hand, water molecules placed on the external surface of nano-crystallites are easily removed, decreasing the required temperature for their transformation to activated aluminas.

**Thermal stability of transition aluminas:** This property is a key factor in the use of a material in catalytic applications, and implies the maintenance of a high specific surface area and a narrow pore size distribution in the mesoporous range, as well as the conservation of pore morphology in a wide range of temperatures. In order for a transition alumina to present mesopores with narrow size distribution, the boehmite precursor must have small mesopores. Defect free structures also facilitate thermal stability at elevated temperatures. Such structures are realized at low precipitation times.

Finally, a comparison of the nano-crystalline boehmites precipitated in the presence of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ , showed that:

- i. Better crystallinity was achieved in the presence of  $\text{NO}_3^-$ .
- ii. At the same time, nano-crystalline boehmites precipitated in the presence of  $\text{NO}_3^-$  had a lower pore volume over pore size ratio, compared to nano-crystalline boehmites precipitated in the presence of  $\text{Cl}^-$ . This, in conjunction with (i) caused the reduction of specific surface areas of the former precipitates. In order for the precipitates to have similar specific surface areas, long ageing in the mother liquor under constant

temperature and pH conditions is required when precipitation occurs in the presence of  $\text{NO}_3^-$ .

- iii. Due to the small mesopores achieved in the presence of  $\text{Cl}^-$ , the calcination products of nano-crystalline boehmites retained the narrow pore size distribution in the mesoporous range.

The aforementioned results indicate that the neutralization of HCl by a supersaturated sodium aluminate solution, leads to the production of nano-crystalline boehmite that can be used as precursor of  $\eta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , proper for catalytic applications.

Actually, the precipitation of nano-crystalline boehmite with mean crystallite size of 4 - 4,5nm, specific surface area between 85 and 171m<sup>2</sup>/g and a narrow pore size distribution in the mesoporous range was achieved by the neutralization of HCl at atmospheric conditions. The corresponding calcination products ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) also comprised of nanocrystals, presented specific surface areas from 180 to 280 m<sup>2</sup>/g, meso-porosity and thermal stability up to 900°C. These properties are comparable to the corresponding ones of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  resulting from boehmites synthesized by the Ziegler process.

## Εισαγωγή

Η αλούμινα αποτελεί βασικό συστατικό των κοιτασμάτων βωξίτη. Παρ'όλο που χρησιμοποιείται από τα αρχαία ακόμη χρόνια ως συστατικό σε διάφορα χημικά και φάρμακα καθώς και ως σταθεροποιητής σε βαφές υφασμάτων, μόλις στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα αναπτύχθηκε μια βιομηχανική μέθοδος για την παραγωγή της, γνωστή ως διεργασία Bayer. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην επεξεργασία του βωξίτη με NaOH προκειμένου να εξαχθεί το περιεχόμενο αργίλιο, το οποίο απαντάται με τη μορφή γιββόιτη ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), βαιμίτη ( $\text{AlOOH}$ ) και διάσπορου ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ), ανάλογα με το είδος του βωξίτη. Τα διαλύματα που δημιουργούνται με τη διαδικασία αυτή ονομάζονται αργιλικά διαλύματα Bayer, είναι εξαιρετικά αλκαλικά και υπέρκορα σε αργίλιο, και αποτελούν πρώτη ύλη για την καταβύθιση γιββόιτη. Στη συνέχεια ο γιββόιτης υπόκειται σε θερμική επεξεργασία σε ένα εύρος υψηλών θερμοκρασιών προκειμένου να μετασχηματιστεί σε μία από τις μεταβατικές αλούμινες ή σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Η καταβύθιση γιββόιτη από τέτοια διαλύματα επιλέγεται ως πιο οικονομική σε σχέση με την καταβύθιση βαιμίτη, η οποία απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες. Η χρήση του γιββόιτη για παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, έχει δύο βασικά μειονεκτήματα: α), οι μεταβατικές αλούμινες στις οποίες μετασχηματίζεται δεν έχουν εξαιρετικό βιομηχανικό ενδιαφέρον, με αποτέλεσμα β) να είναι απαραίτητος ο μετασχηματισμός του σε βαιμίτη, καθώς οι μεταβατικές αλούμινες στις οποίες μετασχηματίζεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκουν πληθώρα χρήσεων, από καταλυτικές εφαρμογές μέχρι τη βιοτεχνολογία. Τα δύο αυτά μειονεκτήματα, καθιστούν την άμεση παραγωγή βαιμίτη αναγκαία.

Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί άλλες μέθοδοι παραγωγής βαιμίτη, όπως η μέθοδος Ziegler, οι οποίες όμως είναι εξαιρετικά ενεργοβόρες. Έτσι, τις τελευταίες δεκαετίες γίνονται πολλές προσπάθειες από διάφορους ερευνητές για την ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης βαιμίτη από αργιλικά άλατα και μάλιστα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους  $100^\circ\text{C}$ . Προς την κατεύθυνση αυτή έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας για την ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου σύνθεσης βαιμίτη χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τα υπέρκορα αργιλικά διαλύματα της διεργασίας Bayer. Η μέθοδος αυτή στηρίχτηκε στην καταβύθιση από τα διαλύματα αυτά βαιμίτη αντί γιββόιτη με προσθήκη φώτρων βαιμίτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους  $100^\circ\text{C}$ , και κατοχυρώθηκε με Ελληνικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (αριθμός 1002926 (1997)) καθώς και Ευρωπαϊκό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Αρ. Αίτησης PCT / GR 98/0019 (1998), δημοσίευση WO 9858876(1998)).

Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων μελετών παρατηρήθηκε ότι ο βαιμίτης που καταβυθίζοταν πάνω στα φύτρα είχε μέγεθος μερικών νάνο-μέτρων. Θεωρήθηκε λοιπόν ότι έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να μελετηθεί η δυνατότητα καταβύθισης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από τα διαλύματα αυτά υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, αποφεύγοντας όμως απαραίτητα την προσθήκη φύτρων.

Η σύνθεση υλικών σε μέγεθος νάνο-μέτρων έχει αποκτήσει τα τελευταία χρόνια παγκόσμιο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Μάλιστα, ο τομέας της νάνο-τεχνολογίας έχει δεχθεί τη μεγαλύτερη δημόσια χρηματοδότηση, η οποία το 2005 άγγιξε τα 3,8 δισεκατομύρια ευρώ. Δεδομένης και της χρήσης των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών ως πρώτη ύλη για μεταβατικές αλούμινες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταλυτικές εφαρμογές, η μελέτη της σύνθεσης τους θεωρείται επίκαιρη αλλά και με επιστημονικό ενδιαφέρον.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως στόχο την καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες απουσία φύτρων βαιμίτη. Η καινοτομία της έγκειται στα ακόλουθα:

- α) δεν προστέθηκαν φύτρα βαιμίτη
- β) η θερμοκρασία καταβύθισης είναι χαμηλότερη από 100°C,
- γ) ως πηγή αργιλίου χρησιμοποιήθηκε συνθετικό υπέρκορο αργιλικό διάλυμα παρόμοιο με αυτά που δημιουργούνται κατά τη διεργασία Bayer και όχι διαλύματα αλάτων του αργιλίου,
- δ) οι πρώτες ύλες ήταν φθηνές καθώς για την καταβύθιση χρησιμοποιήθηκαν κοινά εργαστηριακά οξέα, και
- ε) το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα ήταν αυτό που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο εξουδετέρωσης των διαλυμάτων οξέων.

Ο στόχος της διατριβής επιτεύχθηκε και μάλιστα κατέστη δυνατή η καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε θερμοκρασίες ακόμα και 30°C, υπό συγκεκριμένες βέβαια συνθήκες οξύτητας αλλά και χρόνου γήρανσης. Στο **Κεφάλαιο 1** παρουσιάζονται οι ιδιότητες και οι εφαρμογές του βαιμίτη με μεγαλύτερη έμφαση σε αυτές του νάνο-βαιμίτη ή ψεύδο-βαιμίτη, καθώς και τα πλεονεκτήματα της χρήσης του έναντι του γιββοίτη. Στο **Κεφάλαιο 2**, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων σύνθεσης βαιμίτη καθώς και της έρευνας που διεξάγεται με στόχο τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη, ενώ στο **Κεφάλαιο 3**, περιγράφονται οι μέθοδοι σύνθεσης νάνο-υλικών, καθώς και οι ιδιότητες και εφαρμογές τους. Στο **Κεφάλαιο 4** αναφέρονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση νανοσωματιδίων, καθώς και οι μέθοδοι και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Στο **Κεφάλαιο 5** περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν δυο τρόποι σύνθεσης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα: α) με εξουδετέρωση των διαλυμάτων αυτών με χρήση οξέων (**Κεφάλαιο 6**) και β) με χρήση των διαλυμάτων αυτών ως μέσου εξουδετέρωσης όξινων διαλυμάτων (**Κεφάλαιο 7**). Και τα δυο κεφάλαια αποτελούνται συνολικά από 8 παραγράφους, κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί στη μελέτη διαφορετικών παραμέτρων, και στις οποίες περιγράφονται η πειραματική διαδικασία, τα αποτελέσματα, η συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και τα συμπεράσματα που οδήγησαν στην επόμενη πειραματική σειρά. Τέλος, στο **Κεφάλαιο 8** αναφέρονται τα γενικά συμπεράσματα της διατριβής ενώ στο **Κεφάλαιο 9** παρατίθενται προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Ακολουθεί επίσης παράρτημα Α όπου περιγράφεται η μέθοδος Bayer και παράρτημα Β με τις δημοσιευμένες εργασίες.

# Κεφάλαιο 1: Ο Βαιμίτης $\gamma$ -AlOOH

## Εισαγωγή

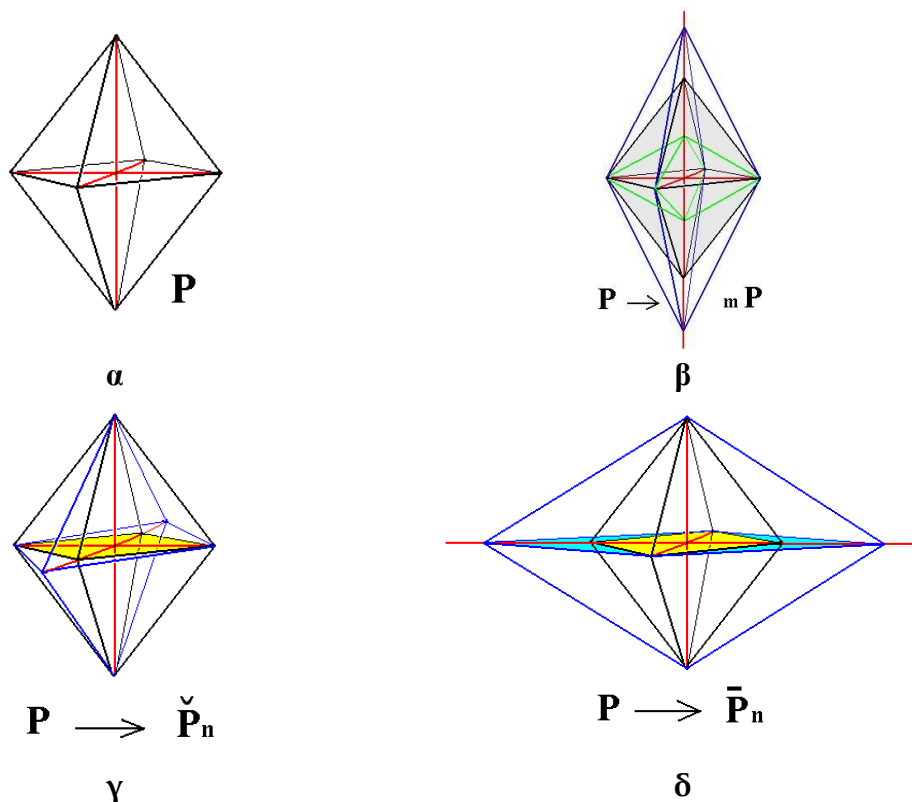
Το όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου  $\gamma$ -AlOOH ή αλλιώς βαιμίτης αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό πολλών κοιτασμάτων βωξίτη της Μεσογείου. Το ορυκτό αυτό απαντάται μαζί με το γιββοίτη  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> σε αποθέσεις της Τρίτης Γεωλογικής περιόδου και της Ανώτερης Κρητιδικής Εποχής. Αντίθετα, σε πολλούς βωξίτες που σχηματίστηκαν κατά την παλαιότερη Μεσοζωική Εποχή το μοναδικό υδροξείδιο του αργιλίου που έχει ταυτοποιηθεί είναι ο βαιμίτης. Στα αργιλούχα αυτά κοιτάσματα, ο βαιμίτης βρίσκεται συνήθως σε μίγματα που περιέχουν οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου σε διασπορά, και τα οποία σχηματίζουν την λεπτομερή κρυσταλλική μήτρα των κοιτασμάτων αυτών [1].

Ο περιεχόμενος στους βωξίτες βαιμίτης αποτελεί μια σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή οξειδίων του αργιλίου (μεταβατικές αλούμινες και α-αλούμινα). Μάλιστα, προκειμένου οι μεταβατικές αλούμινες να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση καταλυτών και καταλυτικών υποστρωμάτων με υψηλή απόδοση, ο πρόδρομος βαιμίτης είναι προτιμότερο να αποτελείται από μεγέθη κρυστάλλων της τάξης των νάνο-μέτρων (1-100nm) ή υπομικρομέτρων (100nm-1 $\mu$ ). Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά του βαιμίτη και του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη καθώς και οι ιδιότητες και εφαρμογές τους.

### 1.1. Κρυσταλλική Δομή

Η δομή του βαιμίτη,  $\gamma$ -AlOOH, περιγράφεται ως μια διπυραμίδα που ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα. Στο σύστημα αυτό, οι κρυσταλλογραφικοί άξονες είναι άνισοι σε μήκος μεταξύ τους και κάθετοι ο ένας στον άλλο. Συνοπτικά στη βιβλιογραφία αναφέρονται οι σχέσεις  $a \neq b \neq c$  και  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Μάλιστα η σχέση  $a : b : c$  είναι χαρακτηριστική σταθερά για κάθε κρύσταλλο του συστήματος [2,3].

Από τις τρεις γενικές τάξεις συμμετρίας που ανήκουν στο ορθορομβικό σύστημα (Πυραμιδική, Διοφηνοεδρική και Διπυραμιδική), ο βαιμίτης ανήκει στην Διπυραμιδική συμμετρία του ορθορομβικού συστήματος. Η ρομβική διπυραμίδα αποτελείται από 8 τριγωνικά επίπεδα, καθένα από τα οποία τέμνει και τους 3 κρυσταλλογραφικούς άξονες, ενώ η εμφάνιση διαφορετικών μορφών διπυραμίδας οφείλεται στο ότι το μήκος των κρυσταλλογραφικών αξόνων μπορεί να μεταβληθεί ελεύθερα, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.



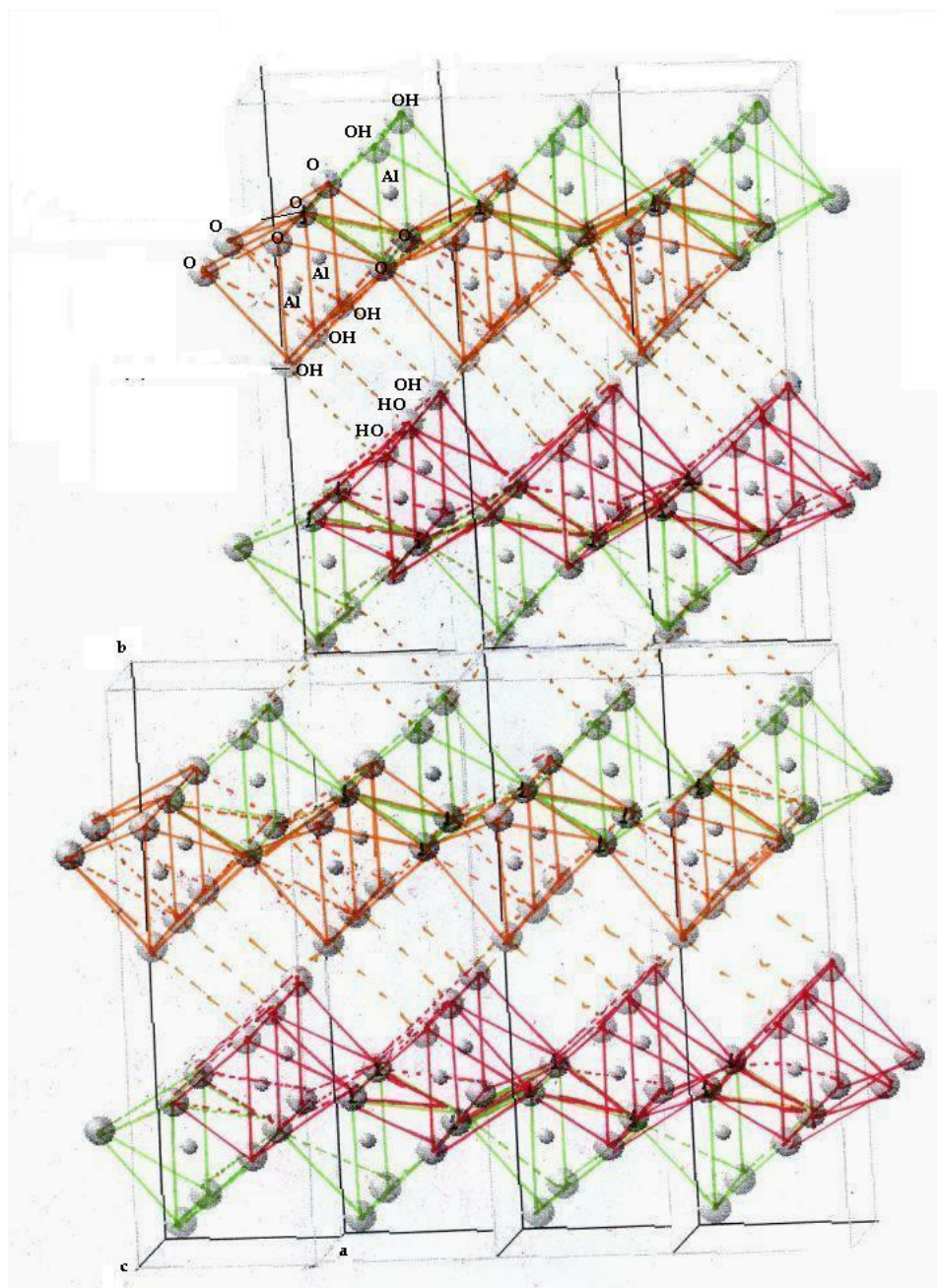
**Σχήμα 1.1.** Μορφές ορθορομβικής διπυραμίδας, (α) βασική μορφή και β), γ), δ) δευτερεύουσες μορφές [από ιστοχώρο [www.metafysica.nl](http://www.metafysica.nl)]

Το σύνολο των δεδομένων για την κρυσταλλική δομή του βαιμίτη έχει προκύψει από κρυσταλλογραφική ανάλυση σε πούδρα βαιμίτη, καθώς μονοκρυσταλλοί, συνθετικοί ή φυσικοί, μεγέθους κατάλληλου για κλασική κρυσταλλογραφική ανάλυση είναι πολύ σπάνιοι [4]. Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο βαιμίτης ανήκει στην ομάδα *Amam* [1,4-6] και αποτελείται από διπλά στρώματα οκταέδρων  $MO_4(OH)_2$  που μοιράζονται μεταξύ τους ακμές, ενώ τα αλληλάλληλα στρώματα συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου [1]. Τα άτομα του *Al* βρίσκονται στο κέντρο των οκταέδρων ενώ το οκταεδρικό πλέγμα των ατόμων *O* είναι παραμορφωμένο [7]. Πιο συγκεκριμένα κάθε οκτάεδρο  $AlO_6$  μοιράζεται 6 από τις 12 ακμές του, ασυμμετρικά με γειτονικά οκτάεδρα και συνεπώς παραμορφώνεται σημαντικά. Τα μήκη των ακμών που μοιράζονται μεταξύ οκταέδρων είναι περίπου κατά  $0.30\text{\AA}$  ( $0.03\text{nm}$ ) μικρότερα από τα μήκη των ελεύθερων ακμών. Οι ακμές των οκταέδρων αποτελούνται από δύο άτομα *O* και αυτά τα δύο, μαζί με το κεντρικό ιόν  $Al^{3+}$  σχηματίζουν μια εσωτερική γωνία, η οποία είναι σε κάθε περίπτωση περίπου  $14^\circ$  μικρότερη σε σχέση με τις γωνίες που σχηματίζουν τα αντίστοιχα άτομα *O* που ανήκουν σε ελεύθερες ακμές. Αντίθετα οι αποστάσεις *Al-Al* και οι γωνίες *Al-O-Al* κατά μήκος των κοινών ακμών είναι  $0.17\text{\AA}$  και  $7^\circ$  αντίστοιχα μεγαλύτερες από αυτές που θα αντιστοιχούσαν σε ένα κανονικό οκτάεδρο [3].

Ένα ιδιαίτερο θέμα που σχετίζεται με τη δομή του βαιμίτη είναι η ακριβής θέση των υδρογόνων στη δομή και κατά συνέπεια η αλληλουχία και η γεωμετρία των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των στρωμάτων οκταέδρων. Πιο συγκεκριμένα, ο Ewing στην πρώτη περιγραφή της δομής του βαιμίτη ανέφερε πως τα άτομα *O* πρέπει να έχουν  $sp^3$  υβριδισμό και τα άτομα *H* πρέπει να βρίσκονται περιφερειακά εκείνων των ατόμων *O* που βρίσκονται ανάμεσα στα στρώματα οκταέδρων, σχηματίζοντας ζιγκ ζάγκ δεσμούς υδρογόνου [3]. Συνεπώς οι δεσμοί υδρογόνου στη δομή του βαιμίτη θα

πρέπει να είναι ασύμμετροι. Επομένως ο βαιμίτης ανήκει μεν στην ομάδα Amam αλλά αυτό που κάνει τη δομή του μοναδική και τον διαφοροποιεί από τα άλλα ισόμορφα υδροξειδία είναι το γεγονός ότι τα άτομα υδρογόνου έχουν μετατοπιστεί από τη θέση ισοροπίας.

Προκειμένου τα ανωτέρω να γίνουν κατανοητά, παρατίθεται το ακόλουθο Σχήμα 1.2 από τη Διπλωματική εργασία του κ. Βαφεία Μιχάλη με τίτλο «Εφαρμογή Υπολογιστικής Χημείας για τη Θεωρητική Μελέτη Καταβύθισης Φάσεων Αργιλίου από Αργιλικά Διαλύματα», στην οποία επιχειρήθηκε να σχεδιαστεί η κρυσταλλική δομή του βαιμίτη βάσει των όσων αναφέρονται στη βιβλιογραφία.



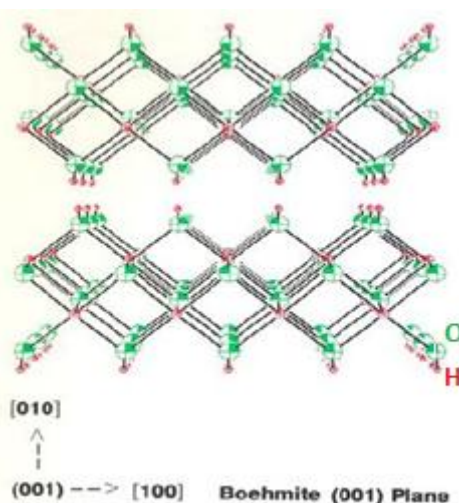
**Σχήμα 1.2.** Σκαρίφημα της κρυσταλλικής δομής του βαιμίτη, όπως αυτή προέκυψε από την επανάληψη της θεμελιώδους κοφελίδας δομής κατά το επίπεδο των αξόνων b-a [από 3].

Από το παραπάνω Σχήμα 1.2 φαίνεται ότι κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c τα οκτάεδρα  $AlO_6$  μοιράζονται τις ακμές τους ενώ κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα a



τις κορυφές τους. Έτσι, κάθε άτομο οξυγόνου που δεν ανήκει σε υδροξύλιο μοιράζεται από 4 οκτάεδρα ενώ τα οξυγόνα των υδροξυλίων από δύο οκτάεδρα.

Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του βαιμίτη, όπως δίνεται από την βιβλιογραφία [1] στο ίδιο κρυσταλλογραφικό επίπεδο που σχηματίζεται από τους άξονες b-a. Από το σκαρίφημα του Σχήματος 1.2, καθώς και από το Σχήμα 1.3, φαίνεται καθαρά πως ο κρυσταλλικός βαιμίτης αποτελείται από διπλοστοιβάδες αλυσίδων  $[AlO(OH)_2]$ , όπου τα  $O^{2-}$  βρίσκονται σε κυβική στοιβάξη και τα  $Al^{3+}$  σε οκταεδρική μοριακή σύνταξη [1,2]. Οι αλυσίδες των  $[AlO(OH)_2]$  εκτείνονται κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα a ενώ μεταξύ τους τοποθετούνται τα  $OH^-$  της κάθε αλυσίδας τα οποία συνδέονται με τα  $OH^-$  της γειτονικής αλυσίδας με δεσμούς υδρογόνου (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 1.2.). Η μέση απόσταση μεταξύ των οξυγόνων των υδροξυλίων που συμμετέχουν στις γέφυρες υδρογόνου έχει υπολογιστεί στα 0.27nm [1].



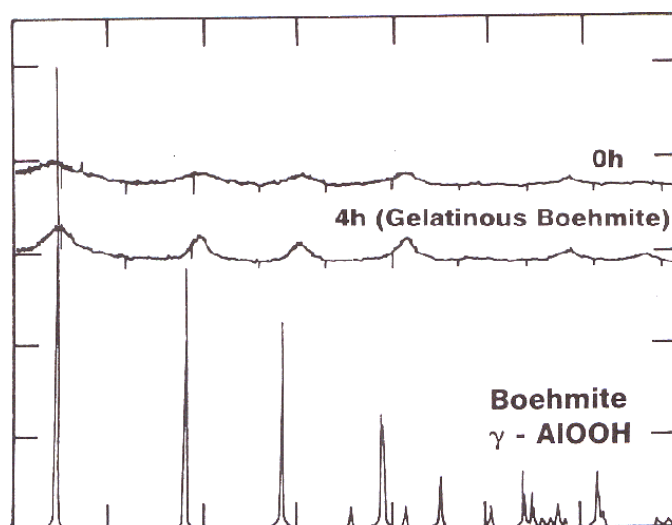
Σχήμα 1.3 Κρυσταλλική δομή του κρυσταλλικού βαιμίτη (από [2])

**Ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης**, ο οποίος αναφέρεται και ως ψευδο-βαιμίτης [8] ή ζελατινώδης βαιμίτης ή αλλιώς ελαφρώς κρυσταλλωμένος βαιμίτης [1] είναι ένα στερεό το οποίο παρουσιάζει ανομοιομορφίες τόσο στη δομή όσο και στη σύστασή του, καθώς αποτελείται από περιοχές καλής κρυσταλλικότητας οι οποίες βρίσκονται «πακτωμένες» σε «άμορφη» μήτρα. Λόγω αυτής της ανομοιομορφίας προφανώς δεν μπορεί να υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ των δομικών ιδιοτήτων του «κρυσταλλικού» μέρους ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) και του κυρίου όγκου του στερεού. Σε πρόσφατη μελέτη σχετικά με τη δομή του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη [9], με βάση τη δομή του κρυσταλλικού βαιμίτη, παρατηρήθηκε σημαντική παραμόρφωση των οκταέδρων  $AlO_6$  καθώς και αύξηση του μήκους των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διπλοστοιβάδων κατά 5%. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι στον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη παρατηρείται μια ενδογενής παραμόρφωση της δομής του, και πιο συγκεκριμένα αύξηση της απόστασης μεταξύ των στοιβάδων οκταέδρων που αποτελούν τις διπλοστοιβάδες κατά 40% καθώς και απομάκρυνση των ίδιων των διπλοστοιβάδων. Ο κατακερματισμός των διπλοστοιβάδων και η εξασθένηση των δεσμών υδρογόνου, θεωρήθηκαν υπεύθυνοι στη μελέτη αυτή [9] για την αυξημένη δραστηριότητα που παρουσιάζει ο νάνο-κρυσταλλικός  $\gamma$ -  $AlO(OH)$ .

Το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο του κρυσταλλικού βαιμίτη (Σχήμα 1.4) με τη διαφορά ότι οι κορυφές στο αντίστοιχο διάγραμμα είναι πιο

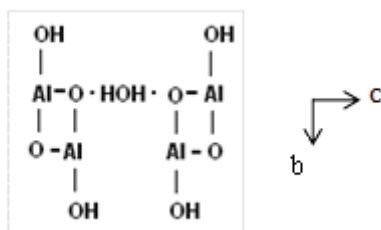


ευρείες [1,2]. Η αύξηση του εύρους των κορυφών στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του ψεύδο-βαιμίτη αποδίδεται τόσο στο πολύ μικρό μέγεθος των κρυστάλλων (της τάξης των νάνο-μέτρων) όσο και στις αποστάσεις μεταξύ των διπλοστοιβάδων  $\text{AlOOH}$  οι οποίες αποτελούν τα βασικά δομικά συστατικά του περιεχόμενου ζελατινώδους και καλά κρυσταλλωμένου βαιμίτη. Επιπλέον, οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις  $d$  στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη είναι μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες τιμές, ενώ η ενδοπλεγματική απόσταση κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση  $[020]$  (άξονας  $b$ ) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μετατόπιση. Σχετικά με τη μετατόπιση αυτή, έχουν δοθεί διάφορες ερμηνείες, χωρίς να υπάρχει ακόμα μια κοινά αποδεκτή εξήγηση. Συνήθως αποδίδεται σε συγκεκριμένες δομικές ατέλειες των κρυστάλλων των βαιμιτών [10], σε νερό μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, σε επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων [8, 11], ακόμα και σε μεταβολή της μορφολογίας των σωματιδίων βαιμίτη με αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφόρων προσανατολισμών των κρυσταλλιτών [12].



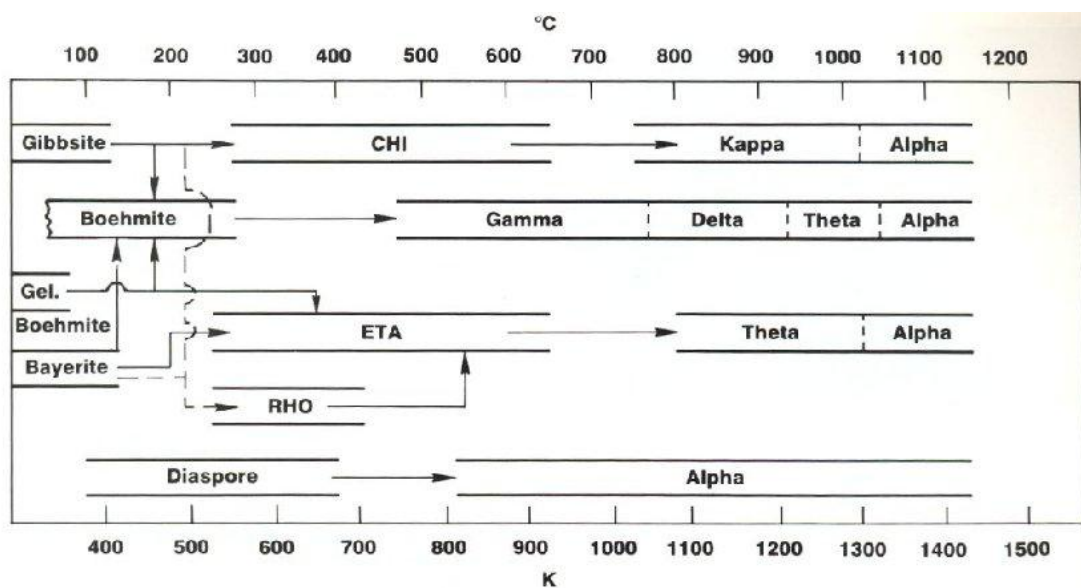
**Σχήμα 1.4.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα κρυσταλλικού και ζελατινώδους/ νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη  $\gamma\text{-AlOOH}$  (από [1])

Γενικά ο ψεύδο-βαιμίτης ή νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης περιέχει περισσότερο νερό από το 15% κατά βάρος που αντιστοιχεί στον καλά κρυσταλλωμένο βαιμίτη σύστασης  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ενώ έχουν μετρηθεί και τιμές μέχρι και 30% [1,8]. Η θέση των πλεοναζόντων μορίων νερού στον ψεύδο-βαιμίτη αποτελεί σημείο τριβής για πολλούς ερευνητές [1]. Ο Lippens (1961) [1] θεώρησε ότι στον ψεύδο-βαιμίτη τα μόρια νερού βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων  $[\text{AlOOH}]_2$  παρέχοντας τις διπλές γέφυρες υδρογόνου που εξασφαλίζουν την σύνδεσή τους, όπως φαίνεται σχηματικά ακολούθως. Οι Bye & Robinson (1974) αντίθετα, πίστευαν ότι το μεγαλύτερο μέρος των πλεοναζόντων μορίων νερού αποτελεί μια μονοστρωματική επικάλυψη των μικρών κρυσταλλιτών ( $<20\text{nm}$ ).



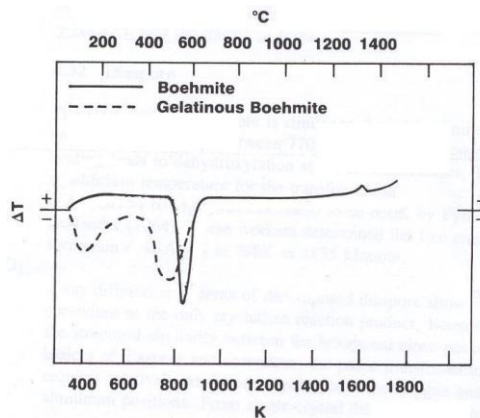
## 1.2. Θερμική Διάσπαση βαιμίτη

Οι μεταβατικές αλούμινες που σχηματίζονται κατά τη θερμική διάσπαση κρυσταλλικού βαιμίτη (μέγεθος κρυσταλλιτών  $>1\mu$ ) ακολουθεί τη διαδρομή που φαίνεται στο Σχήμα 1.5, στο οποίο επίσης παρουσιάζονται και τα προϊόντα θερμικής κατεργασίας του ζελατινώδους βαιμίτη, καθώς και των υδροξειδίων του αργιλίου, γιβσίτη και μπαγερίτη. Το σχήμα αυτό δε θα πρέπει να θεωρηθεί ως «διάγραμμα φάσεων» καθώς δείχνει μόνο τη σειρά με την οποία εμφανίζονται οι μεταβατικές αλούμινες ως αποτέλεσμα της θερμικής διάσπασης των υδροξειδίων και των οξυ-υδροξειδίων του αργιλίου. Είναι κατανοητό ότι περισσότερες από μια φάσεις είναι δυνατό να σχηματιστούν παράλληλα μέσα σε ένα σωματίδιο που διασπάται θερμικά, με αποτέλεσμα μέσα στο σωματίδιο να σχηματίζονται αρχικά περιοχές που να ταυτοποιούνται με τη μια ή την άλλη φάση. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού των μεταβατικών αλουμινών εξαρτώνται και από το κρυσταλλικό τους μέγεθος, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι κρύσταλλοι μικρού μεγέθους, της τάξης μερικών nm, προκαλούν μείωση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού [8,13,14]. Επιπλέον θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αλληλουχία των μετασχηματισμών δεν είναι αντιστρέψιμη πράγμα που σημαίνει ότι, ούτε η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ούτε καμία άλλη φάση που σχηματίζεται σε υψηλή θερμοκρασία δεν μπορεί να μετασχηματιστεί σε αλούμινα χαμηλότερης θερμοκρασίας. Οι μεταβατικές επομένως αλούμινες μπορούν να χαρακτηριστούν ως θερμοδυναμικά ασταθείς.



Σχήμα 1.5. Αλληλουχία μετασχηματισμών των υδροξειδίων και οξυ-υδροξειδίων του αργιλίου προς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [από 1]

Τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης του βαιμίτη,  $\gamma\text{-AlOOH}$ , εξαρτώνται σημαντικά από το βαθμό κρυσταλλικότητάς του. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [1], η θέρμανση **κρυσταλλικού βαιμίτη** με ρυθμό  $4,5^{\circ}/\text{λεπτό}$ , δίνει ένα έντονο ενδόθερμο φαινόμενο στους  $507^{\circ}\text{C}$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, ενώ η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση των υδροξυλίων είναι  $145\text{kJ/mol}$ .



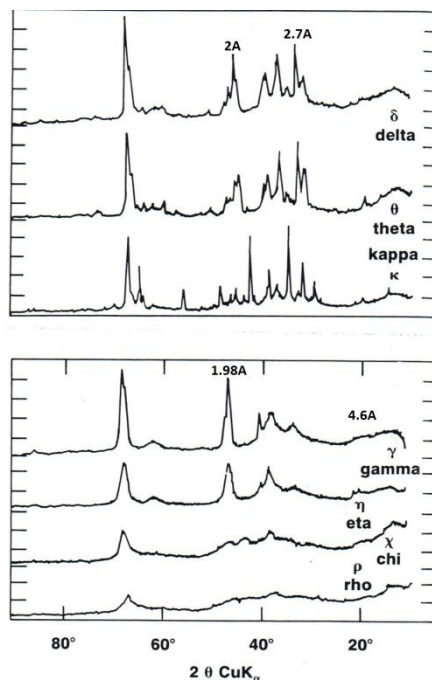
**Σχήμα 1.6.** Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης κρυσταλλικού και ζελατινώδους βαιμίτη [από 1]

Συνεχόμενη θέρμανση στους 452°C μπορεί επίσης να οδηγήσει στην απομάκρυνση υδροξυλίων, μέχρι να απομείνουν στο μόριο 0,1 mol H<sub>2</sub>O για κάθε mole Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας σε τιμές μικρότερες από 100m<sup>2</sup>/g και σχηματισμός γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η περιοχή εμφάνισης δ-αλούμινας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ακαθαρσιών και από την κρυσταλλικότητα του πρόδρομου βαιμίτη. Ίχνη νατρίου ευνοούν το σχηματισμό θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ η παρουσία Li και Mg σταθεροποιεί τη δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μπορεί ακόμα και να εμποδίσει το σχηματισμό της θ-φάσης. Στην περίπτωση που ο πρόδρομος βαιμίτης είναι λιγότερο κρυσταλλικός, ο σχηματισμός δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιβραδύνεται και μερικές φορές δεν παρατηρείται καθόλου.

Στην περίπτωση θερμικής διάσπασης γέλης βαιμίτη (νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη), η «διαδρομή» που ακολουθείται κατά το σχηματισμό των μεταβατικών αλουμινών είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθείται κατά τη θερμική διάσπαση μπαγερίτη (βλ. Σχήμα 1.5), με την η- φάση να μετασχηματίζεται σε θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χωρίς ενδιάμεσο μετασχηματισμό σε δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες πάνω από 300°C, παρατηρείται μετασχηματισμός σε μια φάση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως η-, γ- ή γ-prime, ακολουθεί ο μετασχηματισμός σε θ- και στη συνέχεια σε α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα DTA νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη (Σχήμα 1.6, διακεκομμένες γραμμές), κατά την θερμική του διάσπαση παρατηρείται ένα ενδόθερμο φαινόμενο σε θερμοκρασίες κοντά στους 200°C. Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ροφημένου νερού [8] και επιβεβαιώνει την ύπαρξη περισσότερου νερού στον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη σε σχέση με την περιεκτικότητα νερού στον κρυσταλλικό βαιμίτη [1,8]. Επιπλέον, από το ίδιο διάγραμμα φαίνεται ότι ο μετασχηματισμός του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε η/γ-φάση (και επομένως η απομάκρυνση OH<sup>-</sup>), συντελείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη του κρυσταλλικού βαιμίτη, λόγω μεγαλύτερης απόστασης μεταξύ των διπλοστοιβάδων του [9] άρα και ασθενέστερου δεσμού υδρογόνου.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η απόδοση του ενδόθερμου φαινομένου κατά τη θερμική διάσπαση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε η-, γ- ή γ-prime φάση αντανακλά τη δυσκολία στην ταυτοποίηση της φάσης αυτής με βάση μόνο το κρυσταλλογραφικό της διάγραμμα, το οποίο αποτελείται από ευρείες κορυφές. Άλλωστε, τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των η- και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μοιάζουν μεταξύ τους (Σχήμα 1.7), ενώ είναι δύσκολη η ταυτοποίηση της μιας ή της άλλης φάσης, όταν αυτές αποτελούνται από νανο-κρυστάλλους καθώς το αντίστοιχο διάγραμμα αποτελείται από ευρείες κορυφές.



Σχήμα 1.7. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των η-, γ-, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [από 1]

Στη βιβλιογραφία [7] αναφέρονται οι δύο βασικές διαφορές στα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των η- και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

(α) η ζώνη των 1,98Å είναι διπλή στην περίπτωση της γ-αλούμινας, ενώ στην αντίστοιχη ζώνη της η- φάσης παρουσιάζεται μόνο ένα ασύμμετρο προφίλ, και

(β) στην περίπτωση της γ-αλούμινας η ζώνη των 4,6Å είναι αρκετά πλατιά ενώ η αντίστοιχη της η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι οξεία με διευρυμένη βάση.

Σύμφωνα με την ίδια πηγή, όταν πρόκειται για ασθενώς κρυσταλλωμένο υλικό, το κριτήριο (α) δεν μπορεί να εφαρμοστεί για το διαχωρισμό της η- και γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς η διεύρυνση των κορυφών στο αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα είναι εκτεταμένη, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός τους να είναι δυνατός μόνο βάσει του κριτηρίου (β). Έτσι, οι ίδιοι ερευνητές [7] προτείνουν την απόδοση παρόμοιων κρυσταλλογραφικών διαγραμμάτων σε γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όταν η ζώνη των 4,6Å είναι αρκετά πλατιά και δεν παρουσιάζει κανένα σημάδι παρουσίας οξείας κορυφής. Άλλοι ερευνητές [1] θεωρούν ότι τέτοια κρυσταλλογραφικά διαγράμματα αντιστοιχούν σε μίγμα η- και γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με το κρυσταλλικό μέρος του πρόδρομου νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη να μετασχηματίζεται σε γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το άμορφο (ή ζελατινώδες) σε η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Προγενέστερες μελέτες των Lippens & DeBoer (1964), Saafeld & Mehrotra (1965) και Wilson (1979) [1], έδειξαν με τη βοήθεια περίθλασης ηλεκτρονίων ότι ο μετασχηματισμός του βαιμίτη προς θ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> πραγματοποιείται τοποτακτικά, δηλαδή με βραχεία επιτόπια αναδιάταξη της δομής. Όλες οι προαναφερθείσες μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει στενή σχέση μεταξύ της δομής του βαιμίτη και της δομής των μεταβατικών φάσεων που προκύπτουν από τη θερμική του διάσπαση. Κινητικές μελέτες θερμικής διάσπασης κρυσταλλικού βαιμίτη απέδειξαν εξάλλου ότι η «διαδρομή» γ-, δ-, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ευνοείται κινητικά λόγω των ομοιοτήτων στη δομή των φάσεων αυτών, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 1.2.2.

Πάντως, τόσο η σειρά με την οποία σχηματίζονται οι φάσεις αυτές όσο και η κινητική των αντίστοιχων αντιδράσεων μετασχηματισμού, εξαρτώνται από τις ιδιότητες του βαιμίτη. Οι ιδιότητες αυτές δεν αφορούν μόνο στην κρυσταλλικότητα

του, αλλά επηρεάζονται και από τον τρόπο σύνθεσής του. Για παράδειγμα, μελέτη των Tsuchida et al. (1980) [1], έδειξε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για το μετασχηματισμό  $\gamma\text{-AlOOH}$  σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  μπορεί να κυμανθεί από 220 έως 350kJ/mol, ανάλογα με τη θερμοκρασία σύνθεσης του βαιμίτη και την τάση ατμών κατά τη διάρκεια της θερμικής του διάσπασης.

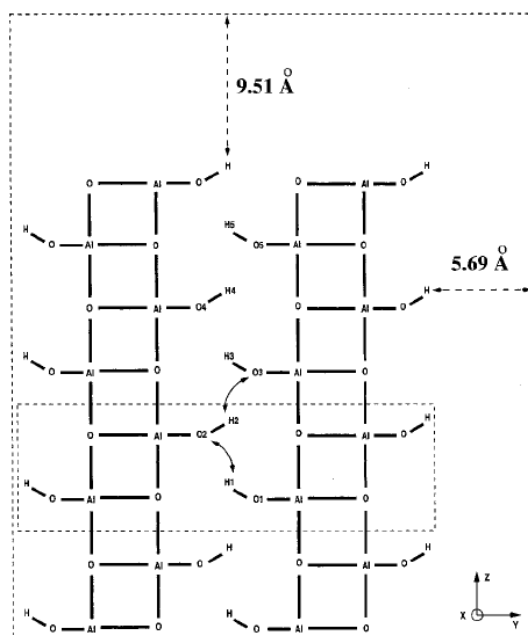
### 1.2.1 Μετασχηματισμός $\gamma\text{-AlOOH}$ σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Στη βιβλιογραφία [15] περιγράφεται μια θεωρητική προσέγγιση της «διαδρομής» που ακολουθείται κατά το μετασχηματισμό του βαιμίτη σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Δεδομένου ότι ο βαιμίτης παρουσιάζει μια ορθορομβική πολυεπίπεδη δομή (Σχήματα 1.2 & 1.3), με το οξυγόνο να είναι κρυσταλλωμένο σε κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc), ενώ η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  έχει δομή τύπου σπινελίου  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (όπου τα A και B κατιόντα και O οξυγόνο) στην οποία α) τα A και B αντιστοιχούν σε Al με ορισμένες από τις θέσεις να παραμένουν κενές και β) το οξυγόνο είναι κρυσταλλωμένο σε κυβική μέγιστης πυκνότητας διάταξη [15], είναι δύσκολη η ανάπτυξη μιας θεωρίας που να περιγράφει τη «διαδρομή» που συνδέει άμεσα το αντιδρόν (βαιμίτης) με το προϊόν ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [15]. Έτσι, στη συγκεκριμένη εργασία [15] αναπτύχθηκε, με προσομοίωση μοριακής δυναμικής, μια θεωρητική «διαδρομή» που συνδέει τη δομή του βαιμίτη με ένα σύστημα που έχει την ίδια στοιχειομετρία με τη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και μια αντίστοιχη διανομή κενών θέσεων. Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε μια περιοδική δομή βαιμίτη, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8.

Η θεωρητική «διαδρομή» που ακολουθείται κατά το μετασχηματισμό του βαιμίτη σε δομή που προσεγγίζει τη δομή της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , σύμφωνα πάντα με τη συγκεκριμένη εργασία, περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- α) μεταφορά ατόμων υδρογόνου, η οποία αποδεικνύεται με μοριακή δυναμική,
- β) απομάκρυνση νερού και κατάρρευση της δομής του βαιμίτη, η οποία περιλαμβάνει τη σύγκλιση των επιπέδων του βαιμίτη με ταυτόχρονη διάτμηση της δομής του,
- γ) μεταφορά των ατόμων Al από οκταεδρικές θέσεις σε τετραεδρικές.

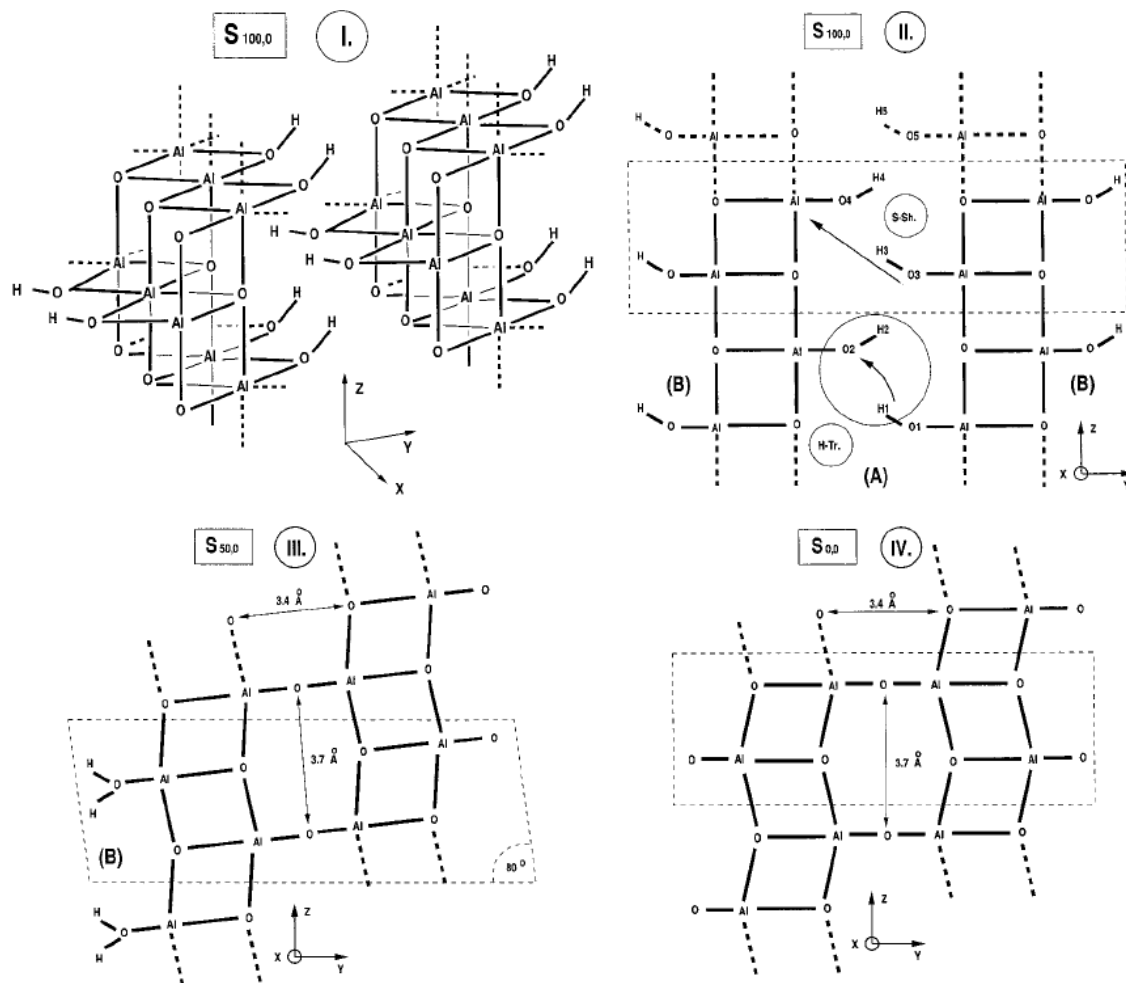
Αρχικά, πραγματοποιείται μεταφορά ατόμων H μεταξύ ομάδων OH. Έστω  $\text{O}_1\text{H}_1$  η ομάδα OH από την οποία απομακρύνεται ένα H και  $\text{O}_2\text{H}_2$  η ομάδα στην οποία μεταφέρεται (Σχήμα 1.9). Η μεταφορά του  $\text{H}_1$  μπορεί να γίνει είτε μεμονομένα είτε με ταυτόχρονη μεταφορά του  $\text{H}_2$  σε άλλη ομάδα  $\text{O}_3\text{H}_3$ . Στην πρώτη περίπτωση εμφανίζεται προσωρινά ροφημένο νερό, το οποίο και απομακρύνεται πρώτο κατά τη θερμική επεξεργασία (περιοχή A, Σχήμα 1.9 II) με αποτέλεσμα τη συμπύκνωση των OH που βρίσκονται εσωτερικά (ανάμεσα στα δομικά επίπεδα) και γειτονικών επιπέδων.



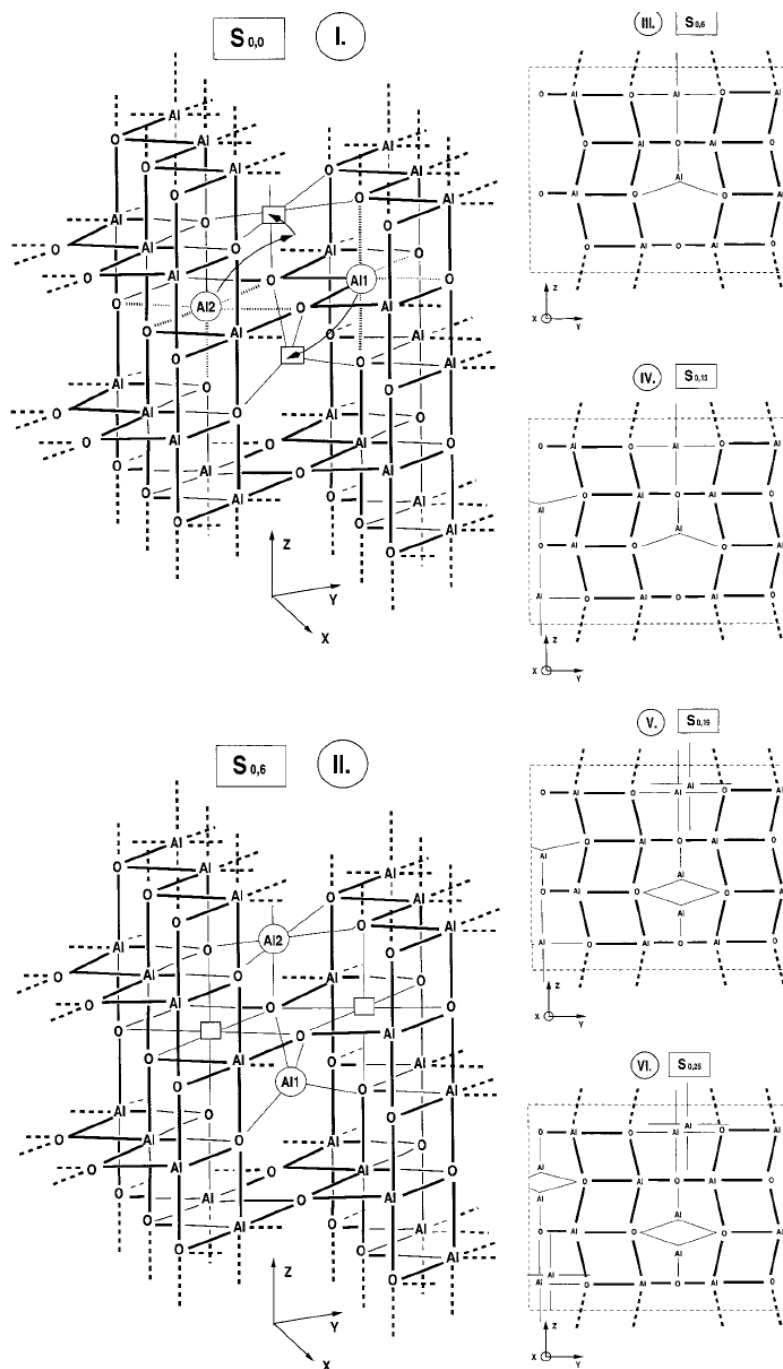
**Σχήμα 1.8.** Σχηματική παράσταση της περιοδικής δομής βαιμίτη που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση. Οι εξωτερική διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε μοναδιαία κυψελίδα με διαστάσεις  $a=23.0\text{\AA}$ ,  $b=17.0\text{\AA}$ ,  $c=28.7\text{\AA}$  η οποία αποτελείται από  $4(\text{AlOOH})_2$  (δύο επίπεδα). Η εσωτερική διακεκομμένη γραμμή οριοθετεί τη μοναδιαία κυψελίδα του βαιμίτη. Το κενό κατά μήκος του άξονα  $z$  είναι  $9,51\text{\AA}$  και κατά μήκος του άξονα  $y$   $5,69\text{\AA}$ . Τα βέλη δείχνουν τη μεταφορά ατόμων υδρογόνου όπως περιγράφεται στο κείμενο και παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9. [από 15]

Η δικτύωση αυτή οδηγεί σε ρίξη της δομής του βαιμίτη και τη διάτμησή της (S-Sh στο Σχήμα 1.9 II) κατά μήκος του άξονα  $z$  κατά περίπου  $c/2$ . Μετά την απομάκρυνση τεσσάρων τέτοιων μορίων νερού από την κυψελίδα του βαιμίτη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8, το σύστημα οδηγείται στη μονοκλινική δομή  $S_{50,0}$  του Σχήματος 1.9 III ( $S_{x,y}$ , δομή όπου τα  $x$  και  $y$  αντιστοιχούν στο ποσοστό του περιεχόμενου νερού που δημιουργείται με την προαναφερθείσα διαδικασία στο βαιμίτη και στις τετραεδρικές θέσεις, αντίστοιχα. π.χ  $S_{100,0}$  αντιστοιχεί σε βαιμίτη). Στη συνέχεια απομακρύνονται μόρια νερού από την περιοχή B (Σχήμα 1.9 III) η οποία βρίσκεται επίσης μεταξύ των δομικών επιπέδων του βαιμίτη, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και καταλήγοντας στη δομή  $S_{0,0}$  (Σχήμα 1.9 IV). Η δομή αυτή είναι άνυδρη με όλα τα άτομα Al να κατέχουν οκταεδρικές θέσεις, ενώ χαρακτηρίζεται από ένα καλά εντοπισμένο (μεταξύ των επιπέδων) δίκτυο κενών.

Η εμφάνιση κενών στη δομή  $S_{0,0}$  ενοεί τη μετανάστευση ατόμων Al είτε προς τετραεδρικές είτε προς οκταεδρικές θέσεις. Η μετανάστευση αυτή οδηγεί στη δημιουργία νέων κενών θέσεων (στην ουσία είναι οι θέσεις που βρίσκονταν τα άτομα Al πριν να μεταναστεύσουν), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10 I, II. Καθώς οι τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις στις οποίες μπορεί να μεταφερθεί το άτομο Al είναι ισοδύναμες, υπάρχει πλήθος διαφορετικών δικτύων κενών θέσεων που μπορούν να προκύψουν. Έτσι, με τη συγκεκριμένη θεωρητική προσέγγιση μπορεί να προκύψει μια ομάδα δομών για τη  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 1.10 III – VI) οι οποίες διαφέρουν στο ποσοστό περιεκτικότητας σε τετραεδρικές θέσεις Al ( $S_{0,y}$ , όπου το  $y$  κυμαίνεται μεταξύ 0%,  $S_{0,0}$ , και 100%,  $S_{0,100}$ ).



**Σχήμα 1.9.** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αφυδάτωσης του βαιμίτη. I Βαιμίτης, II (α) μεταφορά ατόμων υδρογόνου (H-Tr) η οποία πραγματοποιείται στην περιοχή ανάμεσα στα επίπεδα (περιοχή A), (β) διάτμηση δομής (S-Sh). III Δομή  $S_{50,0}$  και δημιουργία κενών ανάμεσα στα δομικά επίπεδα (A) η οποία ακολουθείται από απομάκρυνση μορίων  $H_2O$  από την περιοχή B. IV  $S_{0,0}$  στοιχειώδης μήτρα, με όλα τα άτομα Al να καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις. [από 15]



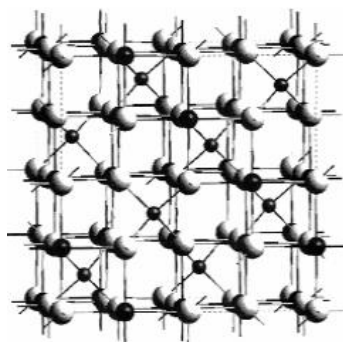
**Σχήμα 1.10** Σχηματική παράσταση της δομικής αναδιάρθρωσης και της διαδικασίας μετανάστευσης των ατόμων Al. I. Δομή  $S_{0,0}$ , όπου τα βέλη δείχνουν τη μετακίνηση των ατόμων Al1 και Al2 προς τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις, οι οποίες παρουσιάζονται ως λεπτές συνεχόμενες γραμμές. Τα αντίστοιχα κενά φαίνονται ως (□). Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τους δεσμούς που σπάνε λόγω αυτής της μετακίνησης. II-VI διάφορες δομές με την τελευταία να είναι η πιο σταθερή και να χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη κατανομή των τετραεδρικών θέσεων. [από 15]

### 1.2.2 Μετασχηματισμός των η- και γ- $Al_2O_3$ σε θ- $Al_2O_3$

Προκειμένου να δοθεί μια περιγραφή του μετασχηματισμού των η- και γ- $Al_2O_3$  σε θ- $Al_2O_3$ , κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη περιγραφή της κρυσταλλικής τους δομής.

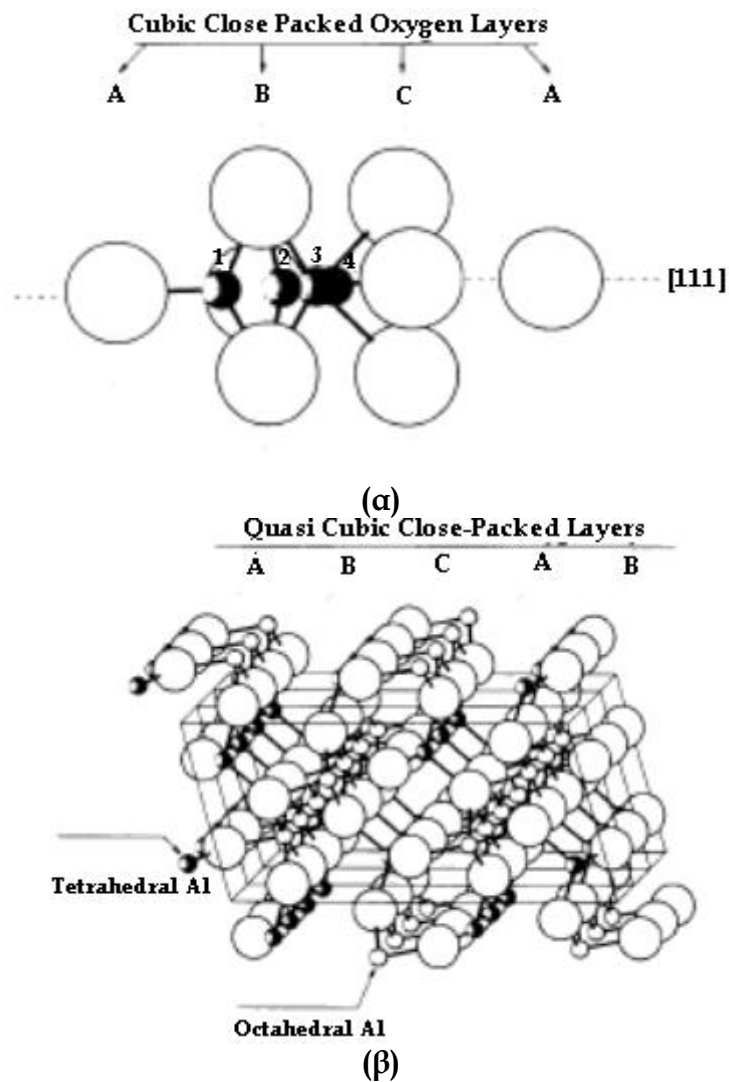


Τόσο οι η- και γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  όσο και η θ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ανήκουν στις μεταβατικές αλούμινες στις οποίες η στοιβαξη των ιόντων οξυγόνου είναι σε κυβική μέγιστης πυκνότητας διάταξη [1,15]. Οι η- και γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  έχουν δομή σπινελίου (Σχήμα 1.11) με το πλέγμα της γ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  να παρουσιάζει σημαντική τετραγωνική παραμόρφωση σε σχέση με αυτό της η- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1,16, 17]. Στη γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , το πλέγμα που σχηματίζεται από τα οξυγόνα είναι αρκετά καλά διευθετημένο, πολύ περισσότερο από το αντίστοιχο της η-φάσης. Όπως και στην περίπτωση της η-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , το πλέγμα τύπου σπινελίου της γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  περιέχει κενά κατιόντων. Όσον αφορά στη δομή της θ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , και αυτή περιγράφεται σαν παραμορφωμένο πλέγμα σπινελίου. Οι Misra & Wefers [1], θεωρούν τη δομή της θ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ως μια ενδιάμεση μεταξύ της κυβικής μέγιστης πυκνότητας διάταξης των μεταβατικών αλουμινών που προκύπτουν σε χαμηλές θερμοκρασίες και της δομής του κορούνδιου (κρυστάλλωση στο εξαγωνικό σύστημα μέγιστης πυκνότητας). Συγκρίνοντας τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των η-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και θ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 1.7) φαίνεται ότι και οι τρεις φάσεις παρουσιάζουν μια έντονη κορυφή για γωνία  $2\theta=67,3^\circ$ , η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (440) της δομής σπινελίου.



**Σχήμα 1.11.** Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής σπινελίου. Οι λευκές σφαίρες αντιστοιχούν σε ιόντα οξυγόνου, οι μεγάλες σκούρες αντιστοιχούν σε θέσεις οκταεδρικής σύνταξης, ενώ οι μικρές σκούρες σε θέσεις με τετραεδρική σύνταξη. Φαίνονται επίσης και οι κενές ενδιάμεσες θέσεις [από 17]

Η ανάλυση των κρυσταλλογραφικών διαγραμμάτων [16,17] δείχνει επίσης ότι στις η- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και θ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  τα ιόντα οξυγόνου βρίσκονται σε σχεδόν κυβική μέγιστης πυκνότητας διάταξη, ενώ η διαφορά στην ένταση των κορυφών αποδίδεται στη διαφορετική κατανομή των ιόντων  $\text{Al}^{3+}$  στο πλέγμα. Στη μελέτη των Zhou and Snyder [16], αναφέρεται ότι στην η-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τα  $\text{Al}^{3+}$  καταλαμβάνουν μια οκταεδρική θέση [16(d)], μια τετραεδρική [48(f)] και μια οϊωνει- τριεδρική [32(e)], (quasi-trihedral site). Αντίθετα στη γ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τα  $\text{Al}^{3+}$  καταλαμβάνουν μια οκταεδρική θέση [16(d)], μια τετραεδρική [8(a)] και μια οϊωνει- οκταεδρική [32(e)], (quasi-octahedral site). Τέλος, στην θ-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  τα  $\text{Al}^{3+}$  καταλαμβάνουν μια οκταεδρική και μια τετραεδρική θέση, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 1.12 α και β.



**Σχήμα 1.12.** (α) Συναρμογή του  $Al^{3+}$  στις μεταβατικές αλούμινες. 1-τετραεδρική θέση, 2-οιωνεί-τριεδρική, 3-οιωνεί-οκταεδρική και 4-οκταεδρική. (β) Κρυσταλλική δομή της  $\theta-Al_2O_3$  [από 16]

Το γεγονός ότι και οι τρεις μεταβατικές αλούμινες παρουσιάζουν ABCABC... στοίβαξη των ιόντων οξυγόνου που βρίσκονται σε κυβική μέγιστης πυκνότητας διάταξη, υπονοεί, σύμφωνα με τους Zhou and Snyder [16], ότι ο μετασχηματισμός της η- ή της γ- σε  $\theta-Al_2O_3$  δεν πρέπει να είναι ανακατασκευαστική διαδικασία ανακρυστάλλωσης (reconstructive recrystallization process), όπως προτείνεται από τους Lippens & De Boer, αλλά μια διαδικασία μετατόπισης της δομής προς διατάξεις μεγαλύτερης τάξης, μειώνοντας εσωτερικούς πόρους, επιφάνεια και ατέλειες στοίβαξης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [111] καθώς και με μεταφορά των επιφανειακών  $Al^{3+}$  σε θέσεις χαμηλότερης ενέργειας. Επομένως, κατά το μετασχηματισμό των η- ή γ- σε  $\theta-Al_2O_3$  η συμμετρία τύπου σπινελίου καταρρέει με αποτέλεσμα η δομή από τετραγωνική που είναι αρχικά, να σταθεροποιείται τελικά στη μονοκλινή δομή της  $\theta-Al_2O_3$ [16].

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο και φαίνεται και στο Σχήμα 1.5, η  $\delta-Al_2O_3$  δεν εμφανίζεται ως μεταβατική φάση κατά τη θερμική διάσπαση του μπαγερίτη και του ζελατινώδους βαιμίτη. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην τριπλή ομάδα σπινελίων που αποτελούν το κώτταρο δομής της  $\delta-Al_2O_3$  και η οποία

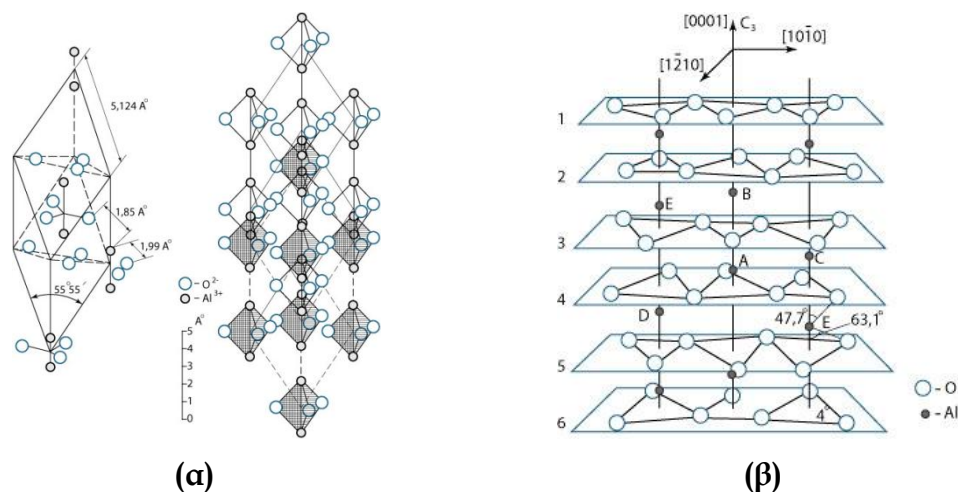
απαιτεί για τη δημιουργία της μια δομική ανακατάταξη είτε κατά τη διεύθυνση που τέμνει το κύριο σύστημα πόρων στην περίπτωση του μπαγερίτη, είτε κάθετα στη μικρή διάσταση του ζελατινώδους βαιμίτη. Η διάταξη αυτή επομένως, απαιτεί μια αρκετά υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία δεν είναι δυνατό να προκύψει σε επαρκή βαθμό στο θερμοκρασιακό εύρος σχηματισμού της  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες ο σχηματισμός της καλύτερα δομημένης  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ευνοείται. Και στην περίπτωση των  $\delta\text{-}$  και  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα παρουσιάζουν ομοιότητες (Σχήμα 1.7). Οι πιο χαρακτηριστικές διαφορές τους συνίστανται [7]:

(α) στο διαφορετικό βαθμό έντασης των κορυφών στα  $2,73\text{\AA}$  και  $2,0\text{\AA}$ , ο οποίος είναι πιο εμφανής στην περίπτωση της  $\theta\text{-}$ αλούμινας, και

(β) στο διαχωρισμό της ομάδας κορυφών στα  $2\text{\AA}$ , ο οποίος είναι διπλός για τη  $\theta\text{-}$ αλούμινα ( $2,03$  και  $1,91\text{\AA}$ ) και τριπλός για τη  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1,99\text{\AA}$ ,  $1,95\text{\AA}$  και  $1,91\text{\AA}$ ).

### 1.2.3 Μεταχηματισμός σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Η  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό- ρομβοεδρικό σύστημα [1], σχηματική παράσταση του οποίου δίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.13α. Η δομή της μπορεί να περιγραφεί ως μια εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας στοιβάξη των ιόντων οξυγόνου που οδηγεί επίπεδα παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (0001), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.13β.



**Σχήμα 1.13.** (α) Δομή και μορφολογία της ρομβοεδρικής στοιχειώδους κυψελίδας δομής και (β) διάταξη των επιπέδων  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{O}^{2-}$  της  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [από <http://sapphire-technics.com>]

Ο μετασχηματισμός των μεταβατικών αλουμινών στην  $\alpha$  φάση, προϋποθέτει επομένως την αλλαγή της θέσης των ιόντων οξυγόνου από τη κυβική μέγιστης πυκνότητας διάταξη (μεταβατικές αλούμινες) σε εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας στοιβάξη ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Η αλλαγή αυτή μπορεί να εξηγηθεί μόνο με μηχανισμό πυρηνοποίησης και ανάπτυξης [18,19]. Οι τελικοί κρύσταλλοι  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  παρουσιάζουν τα επίπεδα της αρχικής δομής της γέλης βαιμίτη [18].

### 1.3 Ανάπτυξη πορώδους και μεταβολές στην ειδική επιφάνεια κατά το σχηματισμό των μεταβατικών αλουμινών

Μία από τις βασικότερες ιδιότητες των μεταβατικών αλουμινών που παρουσιάζουν δομή σπινελίου και η οποία οδηγεί στην τεχνολογική τους υπεροχή, είναι η ύπαρξη πορώδους. Κατά το μετασχηματισμό των οξειδίων και όξυ-υδροξειδίων του αργιλίου παρατηρείται απότομη μείωση της μάζας τους η οποία όμως δεν συνοδεύεται από

μείωση των εξωτερικών διαστάσεων των σωματιδίων, καθώς ο μετασχηματισμός είναι ψευδομορφικός, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη πορώδους και επομένως μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

Η απομάκρυνση  $H_2O$  από τον βαιμίτη οδηγεί στη σύνθεση  $\gamma-Al_2O_3$  με αρκετά υψηλή ειδική επιφάνεια και με μικροδομή πλούσια σε πόρους. Η απομάκρυνση νερού από τον κρυσταλλικό βαιμίτη δημιουργεί ένα σύστημα πόρων προσανατολισμένων παράλληλα στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση (010) του κρυστάλλου του. Καθώς ο μετασχηματισμός του βαιμίτη σε  $\gamma-Al_2O_3$  είναι τοποτακτικός, κατά την απομάκρυνση  $H_2O$  από τους κρυσταλλίτες, οι οποίοι είναι αρκετά μεγάλοι ώστε να περιέχουν πολλές δομικές κυψελίδες κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα b (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [010]), δημιουργούνται κενά μέσα στα σωματίδια [1,8,13] τα οποία με αυτόν τον τρόπο γίνονται πορώδη καθώς ο εξωτερικός όγκος των σωματιδίων δεν μεταβάλλεται. Οι ειδικές επιφάνειες που προκύπτουν από τη αφύδροξυλίωση του κρυσταλλικού βαιμίτη φτάνουν μέχρι και τα  $100m^2/g$ , ενώ ο όγκος των πόρων δεν ξεπερνά τα  $0,08 cm^3/g$ . Κατά τη θερμική διάσπαση του κρυσταλλικού βαιμίτη, η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η απόσταση των πόρων καθορίζονται από την τάση ατμών που επικρατεί κατά την αφύδροξυλίωση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από  $427^\circ C$ . Με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους  $557^\circ C$ , παρατηρείται απότομη μείωση του μικροπορώδους, χωρίς μεταβολή στο σχήμα τους, η οποία οδηγεί σε ειδικές επιφάνειες μικρότερες από  $20m^2/g$ .

Η αφύδροξυλίωση του ζελατινώδους ή νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη, ακολουθεί τελείως διαφορετική διαδρομή. Στην περίπτωση αυτή το κρυσταλλικό μέγεθος είναι τόσο μικρό ώστε μεγάλο μέρος των κρυστάλλων περιέχουν μόνο μερικές δομικές μοναδιαίες κυψελίδες κατά τον άξονα b. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατάρρευση της πολυεπίπεδης δομής κατά την απομάκρυνση των νερών, η οποία οδηγεί στη συρρίκνωση των σωματιδίων χωρίς να δημιουργεί σημαντικό εσωτερικό πορώδες [8], αλλά δημιουργώντας ειδικές επιφάνειες μεγαλύτερες από  $600m^2/g$  [1]. Η θεώρηση των κρυσταλλογραφικών ομοιοτήτων του βαιμίτη και της  $\gamma-Al_2O_3$  οδήγησε στη ανάπτυξη ενός μηχανισμού απομάκρυνσης των νερών από το νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη [13], η οποία ακολουθείται από την κατάρρευση του πολυεπίπεδου δικτύου των οξυγόνων. Ο μηχανισμός αυτός δεν οδηγεί άμεσα σε πορώδη μικροδομή. Αυτή, θεωρείται ότι προκύπτει από τις τάσεις που αναπτύσσονται κατά την κατάρρευση του πλέγματος και οι οποίες προκαλούν τη δημιουργία ρωγμών και οδηγούν στο σχηματισμό πόρων. Εναλλακτικά, έχει προταθεί και ένας μηχανισμός [13] που συνδιάζει τον προαναφερθέντα μηχανισμό της κατάρρευσης με τον μηχανισμό ανάπτυξης πορώδους όπως παρατηρείται κατά το μετασχηματισμό  $Mg(OH)_2$  σε  $MgO$  και είναι αυτός που αναφέρεται στην παράγραφο 1.2.2.

Κατά την ολοκλήρωση του μετασχηματισμού του βαιμίτη (άμορφου, νάνο-κρυσταλλικού ή κρυσταλλικού) σε  $\gamma-Al_2O_3$ , παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στο μετασχηματισμό στις άλλες μεταβατικές αλούμινες (Σχήμα 1.5) πριν από τον πλήρη μετασχηματισμό σε  $\alpha-Al_2O_3$ . Οι μετασχηματισμοί αυτοί συνοδεύονται από μείωση της ειδικής επιφάνειας και αύξηση του πορώδους [12,20,21,22]. Η σταδιακή μείωση στην ειδική επιφάνεια μέχρι τη θερμοκρασία περίπου των  $800^\circ C$ , οφείλεται στην συνεχόμενη αναδιάταξη και συννένωση των σωματιδίων του στερεού, ως αποτέλεσμα του μετασχηματισμού  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta-Al_2O_3$  ο οποίος, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι τοποτακτικός, δηλαδή η κρυσταλλική δομή μετασχηματίζεται χωρίς να καταστρέφεται η αρχική κρυσταλλική μορφολογία. Όσον αφορά στην απότομη μείωση της ειδικής επιφάνειας και τη δραματική αύξηση των πόρων για θερμοκρασίες από  $800^\circ C$  έως  $1100^\circ C$ , υπάρχουν

στη βιβλιογραφία αντικρουόμενες εξηγήσεις. Ορισμένοι ερευνητές [21] αποδίδουν τις μεταβολές αυτές στην απότομη αύξηση του μεγέθους των κόκκων του στερεού κατά το σχηματισμό της  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ενώ άλλοι [22] θεωρούν ότι η μείωση της ειδικής επιφάνειας προηγείται του μετασχηματισμού σε  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Σε μελέτη των Wen & Yen [19] αναφέρεται ότι κατά την εξέλιξη του μετασχηματισμού  $\theta$ - σε  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , εμφανίζονται πυρήνες  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  οι οποίοι αναπτύσσονται μέσα στη  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  φάση [18,19], ενώ παράλληλα πραγματοποιείται αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι κρυσταλλίτες  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  στο σημείο αυτό έχουν μέγεθος της τάξης των 20nm. Στη συνέχεια οι κρυσταλλίτες  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  αναπτύσσονται ραγδαία σχηματίζοντας ένα δίκτυο πόρων με μορφή δενδριτών, οδηγώντας σε μια δομή τύπου βερμικουλίτη [19]. Μια τέτοια δομή πόρων δεν είναι προσβάσιμη ούτε καν σε άτομα He [19].

## 1.4 Εφαρμογές

Ο βαιμίτης αποτελεί πρώτη ύλη για τη σύνθεση μεταβατικών ή «ενεργών» αλουμινών οι οποίες, λόγω της κυβικής μέγιστης πυκνότητας διάταξης των οξυγόνων στη δομή τους εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεσοπορώδες και επιφανειακή οξύτητα με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ευρέως ως ροφητές, καταλύτες, υποστρώματα καταλυτών και μεμβράνες.

Η  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , όπως και όλες οι μεταβατικές αλούμινες, χρησιμοποιείται στον κλάδο της ετερογενούς κατάλυσης είτε ως καταλύτης (π.χ. αντιδράσεις αποσύνθεσης αλκοολών, αντίδραση Claus, ανταλλαγή  $\text{H}_2/\text{D}_2$ ) είτε ως υπόστρωμα καταλυτών μονοστρωματικού τύπου [23] (π.χ. για καταλύτες σιδήρου που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση αμμωνίας, για καταλύτες μολυβδενίου που χρησιμοποιούνται στην υδροθερμική αποθείωση HDS φυσικών καυσίμων), για χρήση ως ροφητής σε διάφορες διεργασίες εξευγενισμού και απορρόπανσης [24], ως ενισχυτικό σε σύνθετα υλικά [25], για τη σύνθεση μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ροών αποβλήτων και τροφών, καθώς και σε βιο-ιατρικές και χημικές διεργασίες [26].

Οι μεταβατικές ή «ενεργές» αλούμινες αποτελούν επίσης πρώτη ύλη για την παρασκευή ροφητικών υλικών. Η εφαρμογή τους αυτή οφείλεται στη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια, στη δομή των πόρων τους καθώς και στη χημική τους αδράνεια. Οι μεταβατικές αλούμινες επιτελούν επίσης σημαντικές τεχνικές λειτουργίες όπως ξήρανση αερίων και υγρών, καθαρισμός νερού και επιλεκτική ρόφηση στη βιομηχανία πετρελαίου. Μεταξύ των αερίων που έχουν ξηρανθεί επιτυχώς είναι το ακετυλένιο, η αμμωνία, το αργό, το διοξείδιο του άνθρακα, το αιθάνιο, το αιθυλένιο, το άζωτο, το διοξείδιο του θείου κ.α. Τα υγρά που μπορούν να ξηρανθούν με χρήση των μεταβατικών αλουμινών είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, η βενζίνη, η κηροζίνη, το κυκλοεξάνιο, τα ψυκτικά συστημάτων ενέργειας, τα λιπαντικά και πολλοί αλογονομένοι υδρογονάνθρακες. Όσον αφορά στον καθαρισμό νερού, οι μεταβατικές αλούμινες έχουν χρησιμοποιηθεί σε πιλοτικές μονάδες και έχουν οδηγήσει επιτυχώς και με χαμηλό κόστος στη μείωση της συγκέντρωσης φθορίου σε πόσιμο νερό.

Ο βαιμίτης αποτελεί επίσης πρόδρομο υλικό για την παραγωγή  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  η οποία είναι γνωστή για τις εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και οπτικές της ιδιότητες [27] που οφείλονται στην εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας δομή της. Έτσι, χρησιμοποιείται για την παρασκευή μηχανικών εξαρτημάτων, σιλωβωτικών μέσων, δύστηκτων κεραμικών υλικών και μονωτικών υλικών [28]. Η παραγωγή αλουμινίου αποτελεί τη βασική εφαρμογή της αλούμινας καθώς περισσότερο από το 92% της παγκόσμιας παραγωγής αλούμινας χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό [2]. Οι

προδιαγραφές της αλούμινας για αυτή την εφαρμογή παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1 με τις τιμές να είναι μόνο αντιπροσωπευτικές καθώς στην πραγματικότητα η ακριβή τους τιμή εξαρτάται από το κόστος, τη διαθεσιμότητα, τις πρακτικές εξυγενισμού καθώς και από άλλους παράγοντες [2]. Σε όλες τις περιπτώσεις πάντως η εξασφάλιση της ποιότητας είναι βασικής σημασίας.

**Πίνακας 1.1.** Τυπικές ιδιότητες της μεταλλουργικής αλούμινας (από [2])

<b>Φυσικές Ιδιότητες</b>	
Κατανομή σωματιδίων, %wt	
	+100 mesh (Tyler) <5
	+325 (44μm) >92
	-325 <8
Πυκνότητα, Kg/l	
	ελεύθερου 0.95-1.00
	συμπιεσμένου 1.05-1.10
Ειδική επιφάνεια, m <sup>2</sup> /g	50-80
Υγρασία (μέχρι τους 573K), %wt	<0.10
Απώλεια κατά την πύρωση (573-1473K), %wt	<0.10
Περιεχόμενο α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (με οπτική μέθοδο ή XRD), %	<20
<b>Χημική ανάλυση</b>	
	%wt
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0.015
	SiO <sub>2</sub> <0.015
	TiO <sub>2</sub> <0.004
	CaO <0.040
	Na <sub>2</sub> O <0.400

Παρ' όλο που το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής αλούμινας καταναλώνεται στην παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου, όπως προαναφέρθηκε, ένα συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό χρησιμοποιείται και στη χημική βιομηχανία για πρόσθετα, ροφητές, καταλύτες, κεραμικά κλπ. Μάλιστα, η ανάπτυξη και εξέλιξη των εφαρμογών και της αγοράς τέτοιων προϊόντων έχει ωθήσει πολλούς παραγωγούς αλούμινας να μετατρέψουν τις μονάδες τους σε μονάδες παραγωγής των χημικών προϊόντων που προαναφέρθηκαν προκειμένου αυτές να είναι βιώσιμες [2].

Η αλούμινα χρησιμοποιείται επίσης εκτεταμένα ως κεραμικό υλικό τόσο λόγω του χαμηλού κόστους της, όσο και λόγω συγκεκριμένων ιδιοτήτων της όπως υψηλό σημείο τήξης (2325K ή 2052°C), μεγάλη σκληρότητα (9 στην κλίμακα Mohs), διαστατική σταθερότητα και χημική αδράνεια. Οι κεραμικές αλούμινες προκύπτουν με θερμική επεξεργασία του γιββόσιτη που παράγεται κατά τη διεργασία Bayer (βλ. Παράρτημα 1) σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες ώστε να σχηματιστεί α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Με έλεγχο του χρόνου θερμικής επεξεργασίας και με προσθήκη φθορίου ή βορίου είναι δυνατός ο έλεγχος του κρυσταλλικού μεγέθους της αλούμινας το οποίο θα πρέπει να κυμαίνεται σε τέτοιες εφαρμογές μεταξύ 0.2 και 500μm [2].

Δεδομένου ότι η απόδοση των καταλυτών, των ροφητών και των μεμβρανών ενισχύεται από την ύπαρξη ομοιογενούς μικροδομής χωρίς ρωγμές, ατέλειες και με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων [26], τα προϊόντα αυτά προτιμάται να παρασκευάζονται από νάνο-δομημένες σκόνες γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων των κόνων αυτών επαυξάνει επίσης τη μηχανική αντοχή και την αντίσταση σε φθορά καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ρευστο-στερεής κλίσης [29].

Γενικά, σωματίδια με μέγεθος της τάξης των νάνο-μέτρων (1-100nm) και υπο-μικρομέτρων (10nm-1μm) είναι απαραίτητα για την κατασκευή υλικών υψηλών

επιδόσεων[30]. Για το λόγο αυτό πολλοί είναι οι ερευνητές που έχουν εστιάσει τη μελέτη τους στη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη μέσω τροποποιήσεων ήδη χρησιμοποιούμενων διεργασιών ή ανάπτυξης καινοτόμων διεργασιών, κατά τις οποίες γίνεται πλήρης έλεγχος τόσο του μεγέθους των σωματιδίων όσο και άλλων ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος  $\gamma$ -AlOOH. Με κατάλληλη θερμική επεξεργασία ο νάνο-βαιμίτης υπόκειται σε ισομορφικό μετασχηματισμό σε νάνο-κρυσταλλική  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η οποία διατηρεί τη νάνο-δομή του πρόδρομου βαιμίτη [31]. Στις έρευνες αυτές δίνεται επίσης ιδιαίτερη έμφαση στη σύνθεση βαιμίτη χαμηλής κρυσταλλικότητας, καθώς ο κρυσταλλικός βαιμίτης συνήθως οδηγεί σε  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαμηλότερης ειδικής επιφάνειας [23]. Σε όλες αυτές τις μεθόδους οι παράμετροι που εξετάζονται είναι η πηγή του Al<sup>3+</sup>, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος γήρανσης, οι συνθήκες ξήρανσης.

### 1.5 Πλεονεκτήματα βαιμίτη έναντι γιββοίτη

Όπως προαναφέρθηκε, η αλούμινα βρίσκει πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών. Πρώτη ύλη για την παρασκευή αλούμινας αποτελεί τόσο ο γιββοίτης όσο και ο βαιμίτης (βλ. Σχήμα 1.5). Παρ'όλα αυτά, το υδροξείδιο του αργιλίου που προκύπτει κατά την διεργασία Bayer (γιββοίτης) αποτελεί την κυρίαρχη πρώτη ύλη και συγχρόνως την παλαιότερη για την παρασκευή εμπορικών προϊόντων ενεργής αλούμινας, δίνοντας ειδικές επιφάνειες της τάξης των 250m<sup>2</sup>/g. Το όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου  $\gamma$ -AlOOH (βαιμίτης), το οποίο είναι παραπροϊόν της διεργασίας Ziegler, μετασχηματίζεται σε ενεργή αλούμινα με θερμική επεξεργασία στους 775-875K (502-602°C), με τα αντίστοιχα προϊόντα να παρουσιάζουν ειδική επιφάνεια της τάξης των 185-250m<sup>2</sup>/g. Η υψηλή καθαρότητα του βαιμίτη ευνοεί περισσότερο τη χρήση της παραγόμενης από αυτόν ενεργής αλούμινας σε καταλυτικές εφαρμογές.

Οι κοινές αλούμινες που προκύπτουν με θερμική επεξεργασία του υδροξειδίου (γιββοίτης) της διεργασίας Bayer είναι αρκετά οικονομικές και βρίσκουν πλήθος καταλυτικών εφαρμογών, αφού πρώτα εκπλυθούν με νερό ή οξύ προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε Na<sub>2</sub>O το οποίο μειώνει την απόδοση του καταλύτη. Σε πολλές εφαρμογές πάντως προτιμώνται υλικά υψηλής καθαρότητας όπως ο βαιμίτης που προκύπτει με τη διεργασία Ziegler.

Ο γιββοίτης που παρασκευάζεται με τη μέθοδο Bayer αποτελεί πρώτη ύλη για τη σύνθεση μεταλλικού αλουμινίου για κατασκευές, ενώ χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο στη βιομηχανία χαρτιού, για την προστασία από πυρκαγιά καθώς και ως μέσο ενίσχυσης πλαστικών και ελαστικών. Όμως, ο γιββοίτης που παρασκευάζεται με τη μέθοδο αυτή δε δίνει κατά τη θερμική του επεξεργασία καμία από τις μεταβατικές αλούμινες η-, γ-, δ- και θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που απαιτούνται για καταλυτικές εφαρμογές [23].

Αντίθετα, ο βαιμίτης ή όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου αποτελεί σημαντικό πρόδρομο υλικό καθώς η θερμική του επεξεργασία οδηγεί στη σύνθεση μεταβατικών αλουμινίων, από τις η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μέχρι τις δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλες ειδικές επιφάνειες (200-500m<sup>2</sup>/g) και θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 1000°C [8]. Μεταξύ αυτών, η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε εφαρμογές ετερογενούς κατάλυσης [23], με τον βαιμίτη να αποτελεί ένα άμεσο πρόδρομο υλικό για τη σύνθεση γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας και μεγάλης ειδικής επιφάνειας.

Μάλιστα, υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμικής επεξεργασίας, ο βαιμίτης υπόκειται τοποτακτικό μετασχηματισμό σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με αποτέλεσμα να διατηρείται τόσο η μορφολογία όσο και το μέγεθος των σωματιδίων του στην τελική μεταβατική αλούμινα [32]. Παράλληλα, το όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου  $\gamma$ -AlOOH, είναι ένα

πρόδρομο υλικό που απαιτεί μικρή κατανάλωση ενέργειας για την σύνθεση αλούμινας σε σύγκριση με τον γιββσίτη,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ . Πιο συγκεκριμένα, η ενθαλπία της αντίδρασης μετασχηματισμού του βαιμίτη σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι  $72\text{kJ/mol Al}_2\text{O}_3$  σε αντίθεση με την αντίστοιχη του γιββσίτη που αγγίζει τα  $187\text{kJ/mol Al}_2\text{O}_3$  [33], παρ'όλο που ο βαιμίτης αφυδατώνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από το γιββσίτη ( $490^\circ\text{C}$  και  $310^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα). Επομένως ο βαιμίτης αποτελεί ένα οικονομικό πρόδρομο υλικό για τη σύνθεση αλούμινας.

## 1.6 Συμπεράσματα

Η αλούμινα αποτελεί ένα χαμηλού κόστους υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, από τον κατασκευαστικό κλάδο μέχρι τη βίο-ιατρική. Το μεγάλο εύρος των εφαρμογών της έγκειται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών μορφών με τις οποίες απαντάται η αλούμινα, αυτή του κορούνδιου ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) και αυτή των μεταβατικών αλουμινών.

Οι μεταβατικές αλούμινες συνθέτονται με θερμική επεξεργασία των υδροξειδίων του αργιλίου. Μάλιστα, διαφορετικά υδροξείδια του αργιλίου οδηγούν στη σύνθεση συγκεκριμένων φάσεων μεταβατικών αλουμινών, που παρουσιάζουν διαφορετική θερμική σταθερότητα, επιφανειακή οξύτητα και δομικές ιδιότητες. Μεταξύ όλων των υδροξειδίων του αργιλίου, η χρήση του βαιμίτη φαίνεται να παρουσιάζει τα περισσότερα πλεονεκτήματα. Παρ'όλη όμως την υπεροχή του  $\gamma\text{-AlOOH}$  ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε σχέση με τον  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , η σύνθεσή του σε βιομηχανικό επίπεδο θεωρείται ενεργοβόρα καθώς απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση τον γιββσίτη. Έτσι, ο γιββσίτης παράγεται για πάνω από 100 χρόνια με καταβύθιση από τα υπέρκορα αργιλικά διαλύματα που αποτελούν ενδιάμεσο προϊόν της διεργασίας Bayer.

Τα πλεονεκτήματα του βαιμίτη έναντι του γιββσίτη για τη σύνθεση  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , έχουν ωθήσει πολλούς ερευνητές στην ανάπτυξη οικονομικότερων διεργασιών σύνθεσης  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Κινούμενοι σε αυτό το πλαίσιο, με την παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης των υπέρκορων αργιλικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία Bayer για καταβύθιση γιββσίτη (Παράρτημα 1) προκειμένου από αυτά να καταβυθίζεται βαιμίτης υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η μελέτη αυτή αποτελεί συνέχεια της έρευνας που διεξάγεται τα τελευταία χρόνια προς αυτή την κατεύθυνση στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, όπως περιγράφεται στο ακόλουθο Κεφάλαιο 2, ενώ παρόμοια διαλύματα δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για το σκοπό αυτό.



# Κεφάλαιο 2: Σύνθεση βαιμίτη

## Εισαγωγή

Ο βαιμίτης, και κυρίως τα προϊόντα της θερμικής του επεξεργασίας βρίσκουν πλήθος εφαρμογών, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1. Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται μια βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων σύνθεσης βαιμίτη με έμφαση στις μεθόδους που οδηγούν σε νανο- κρυσταλλικό βαιμίτη.

### 2.1 Βιομηχανικές Μέθοδοι Σύνθεσης $\gamma$ -AlOOH

#### 2.1.1 Υδροθερμική Σύνθεση βαιμίτη

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τον υδροθερμικό μετασχηματισμό της τριένυδρης αλούμινας που παράγεται με τη μέθοδο Bayer (γιββοίτης), σε βαιμίτη υπό πίεση σε αυτόκλειστα. Με τη διεργασία αυτή μειώνεται η περιεκτικότητα σε NaOH στο τελικό προϊόν, παραμένουν όμως άλλες ακαθαρσίες που προϋπήρχαν στο γιββοίτη. Τα προϊόντα βαιμίτη που παράγονται είναι δυνατό να αποτελούνται από σωματίδια διαφόρων μεγεθών, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων της πρόδρομης φάσης γιββοίτη ή αν έχει ακολουθήσει λειοτρίβιση. Το τελικό προϊόν περιέχει συσσωματώματα μικρών κρυσταλλιτών, μεγέθους περίπου 5μm, κρυσταλλικού βαιμίτη που έχουν μορφή πλακιδίων. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυτών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης που επικρατούν κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής μετατροπής. Το ίδιο μέγεθος επηρεάζεται και από τη συγκέντρωση του NaOH κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του γιββοίτη, με υψηλές συγκεντρώσεις να οδηγούν σε λεπτομερείς κρυσταλλίτες. Τα πλακίδια είναι δυνατό να αποδεσμευθούν με παρατεταμένη λειοτρίβιση, ενώ οι προτεινόμενες χρήσεις του συγκεκριμένου προϊόντος περιλαμβάνουν κεραμικά και στιλβωτικά μέσα [1].

#### 2.1.2 Μέθοδος Ziegler

Η διεργασία Ziegler χρησιμοποιείται για τη σύνθεση γραμμικών αλκοολών και περιλαμβάνει τη σύνθεση αλκοξειδίων του αργιλίου ως παραπροϊόντα. Με υδρόλυση των αλκοξειδίων αυτών παράγονται οι αλκοόλες καθώς και λεπτομερές όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου που παρουσιάζει τη δομή του βαιμίτη. Το υλικό σε αυτή τη φάση έχει τη μορφή ιλός, επομένως είναι απαραίτητη η περαιτέρω επεξεργασία του ώστε να απομακρυνθεί η υπολειπόμενη ποσότητα αλκοολών καθώς και να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία. Το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του υλικού αυτού παρουσιάζει ευρείες κορυφές που αντιστοιχούν σε ψεύδο-βαιμίτη, πωλείται στο εμπόριο με την ονομασία Catapal και θεωρείται ότι αποτελεί μια

εξαιρετική πρώτη ύλη για τη σύνθεση καταλυτών καθώς και για πλήθος άλλων εφαρμογών [34].

Τυπικές φυσικοχημικές ιδιότητες του συγκεκριμένου βαιμίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1** Τυπικές ιδιότητες βαιμίτη παραγόμενου με τη μέθοδο Ziegler [34]

Property	Catapal SB	Catapal NG	Dispal M
Crystal structure <sup>a</sup>	boehmite	boehmite	boehmite
Crystal structure <sup>b</sup>	γ-alumina	γ-alumina	γ-alumina
Surface area <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	250	180	185
Crystallite size (X-ray) (Å)			
020 reflection <sup>a</sup>	34	65	60
021 reflection <sup>a</sup>	48	100	95
440 reflection <sup>b</sup>	45	49	49
Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)			
0-100 Å <sup>b</sup>	0.45	0.40	0.40
0-10,000 Å <sup>b</sup>	0.50	0.45	0.45
Helium density (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>	3.32	3.32	3.32
Loose bulk density <sup>a</sup> (g/L)	790	920	610
Particle size distribution <sup>a</sup>			
% 45 μm	48	73	86
% 90 μm	9		-
% 200 μm			2
Dispersibility <sup>c</sup> (%)			98.5
Typical chemical composition (wt %)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content	74.2	75.8	73.1
Total ignition loss	25.8	24.2	26.9
Carbon <sup>d</sup>	0.36	0.30	0.30
Silica (as SiO <sub>2</sub> )	0.008	0.008	0.008
Iron (as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.005	0.005	0.005
Sodium (as Na <sub>2</sub> O)	0.004	0.004	0.004
Sulfur	0.01	0.005	0.005

<sup>a</sup>Plant product.

<sup>b</sup>After calcination for 3 h at 400 °C.

<sup>c</sup>4% HNO<sub>3</sub>.

<sup>d</sup>As primary alcohol; removed during calcination.

### 2.1.3 Ινώδης βαιμίτης

Λεπτομερή σωματίδια ινώδους βαιμίτη παράγονται από την εταιρεία DuPont και είναι εμπορικά γνωστά με το όνομα Baymal. Βαιμίτης αυτής της μορφολογίας παρασκευάζεται με υδροθερμική επεξεργασία αλάτων του αργιλίου, όπως θειϊκό αργίλιο, παρουσία οξικού οξέος. Το προϊόν μετά από διήθηση και ξήρανση είναι μια λευκή πούδρα αποτελούμενη από ομάδες πολύ μικρών ιών βαιμίτη. Η σκόνη αυτή διασπείρεται εύκολα σε νερό οδηγώντας σε κolloειδή συστήματα στοιχειωδών ιών. Η επιφάνεια των ιών αυτών είναι τροποποιημένη λόγω των ροφημένων οξικών ιόντων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην κolloειδή συμπεριφορά καθώς και σε πολλές χρήσιμες εφαρμογές του προϊόντος [34].

Τυπική χημική σύσταση και ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2.** Ινώδης βαιμίτης Baymal [34]

<i>Typical Chemical Composition</i>	
<i>Component</i>	<i>wt %</i>
Major	
AlOOH	88.10
CH <sub>3</sub> COOH	9.80
SO <sub>4</sub>	1.70
Water	5.00
Minor	
NH <sub>4</sub>	0.02
Na	0.07
Fe	0.02
SiO <sub>2</sub>	0.02
<i>Typical Physical Properties</i>	
<i>Property</i>	<i>Value</i>
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	274
Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.53
Pore diameter (Å)	77
Bulk density (lb/ft <sup>3</sup> )	
Loose	26
Packed	31
Absolute density (fibril) (g/cm <sup>3</sup> )	2.28
Refractive index (fibril)	1.580 <sup>a</sup>
Oil absorption	147 <sup>b</sup>
Color	white
pH (4% sol)	
With KCl bridge-calomel cell	3.8
No bridge	4.3
Particle charge in sol	positive

<sup>a</sup>125.

<sup>b</sup>ASTM method D-281-31. Standard test method for oil absorption of pigments by spatula rub-out. ASTM, Philadelphia, 1981.

## 2.2 Έρευνα που σχετίζεται με τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, οι εξαιρετικές επιδόσεις του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη έχουν ωθήσει πολλούς ερευνητές στην μετατροπή υπάρχουσών μεθόδων καθώς και την ανάπτυξη νέων για τη σύνθεσή του.

### 2.2.1 Καταβύθιση

Η καταβύθιση είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος σύνθεσης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη, καθώς πραγματοποιείται ακαριαία μειώνοντας τον απαιτούμενο χρόνο ενώ παράλληλα απαιτεί χαμηλό κεφάλαιο και λειτουργικά έξοδα.

Σκόνες αποτελούμενες από νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη έχουν συντεθεί [35, 36] ως το τελικό προϊόν σταδιακής προσθήκης 50ml διαλύματος NaAlO<sub>2</sub> που περιείχε 0,2mol Al, σε οξικό οξύ 5N υπό ισχυρή ανάδευση, έκπλυση με νερό και φυγοκέντρωση για παραλαβή του κατακρυμνίσματος, ανάμιξή του με 40gr οργανικής ταισιενεργού ουσίας (PEO με γενικό χημικό τύπο C<sub>12-14</sub>H<sub>25-29</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, ή PEG με γενικό χημικό τύπο HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8-9</sub>H) και θέρμανση σε αυτόκλειστο για 2 ημέρες στους 100-200°C. Όσον αφορά στις ταισιενεργές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, προκειται για πολυ-αιθυλ-αιθέρους με τη διαφορά ότι η PEG αναφέρεται σε oligομερή και πολυμερή με μοριακό βάρος μικρότερο από 20,000gr/mol, ενώ η PEO σε πολυμερή με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 20,000gr/mol. Οι πιέσεις που αναπτύχθηκαν στο αυτόκλειστο ήταν της τάξης των 101 και 1550KPa, για τους 100 και 200°C, αντίστοιχα. Προκειμένου να εξεταστεί η

επίδραση του pH, προστέθηκε στο κατακρύμνισμα μετά τις εκπλύσεις και πριν την εισαγωγή του στο αυτόκλειστο, διάλυμα οξικού οξέως ώστε να μειωθεί το pH από 6-8 στο 2-4, καθώς και διάλυμα αμμωνίας για αύξηση του pH στο 9. Μετά την παραμονή τους στο αυτόκλειστο, ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων στους 100°C με αέρα, ενώ ακολούθησε θερμική επεξεργασία στους 500°C για 20 ώρες, οπότε προέκυψαν νανο-δομές  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Υπό αυτές τις συνθήκες, η μορφολογία και τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη φάνηκε ότι ήταν σε πλήρη εξάρτηση από τη θερμοκρασία, το pH και τη δομή της τασιενεργού ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, η χαμηλή θερμοκρασία των 100°C οδήγησε στη σύνθεση ινών ενώ στους 200°C προκλήθηκε αύξηση του πάχους των ινών και μείωση του μήκους τους (laths). Τα τελευταία περιείχαν πόρους μεγέθους αντιστοιχού του μορίου της τασιενεργού ουσίας PEO. Στα ίδια πειράματα, η επίδραση του pH ήταν πιο σημαντική στις υψηλές θερμοκρασίες και απουσία τασιενεργού ουσίας. Μάλιστα, για όξινες συνθήκες στους 200°C ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης αποτελούνταν από πορώδη laths, για βασικές από πορώδη πλακίδια και για τιμές μεταξύ 4 και 9 από μίγμα των δύο προαναφερθέντων μορφολογιών.

Άλλοι μελετητές [8] έχουν ακολουθήσει τη μέθοδο του Yoldas για την καταβύθιση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη η οποία περιλαμβάνει την προσθήκη βουτοξειδίου του αργιλίου,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ , σε περίσσεια απιονισμένου νερού και ισχυρή ανάδευση στους 85°C για 15min. Μέρος του κατακρυστάλλου προστέθηκε σε  $\Delta$ /μα νιτρικού οξέος στους 85°C για 24ώρες. Με τη μέθοδο αυτή καταβυθίστηκαν νανοκρυσταλλοί βαιμίτη μικρότεροι από 10nm που παρουσίαζαν τάση να συνενώνονται προς πολυκρυσταλλικές ίνες, φύλλα ή πλακίδια. Οι ειδικές επιφάνειες που επιτεύχθηκαν κατά τη διαδικασία αυτή ήταν μεταξύ 260 και 350m<sup>2</sup>/g, με την τιμή αυτή να είναι συνάρτηση της ποσότητας του οξέος που χρησιμοποιήθηκε.

Νανοκρυσταλλικός βαιμίτης αποτελούμενος από κρυσταλλίτες μεγέθους 2-3nm έχει παραχθεί με καταβύθιση [11] κατά την προσθήκη διαλύματος NaOH σε διάλυμα  $\text{AlCl}_3$  υπό ανάδευση σε pH μεταξύ 4,8-5,68 στους 20°C μετά από 67 ημέρες γήρανσης, και για pH μεταξύ 7-9,5 στους 90°C και μία ημέρα γήρανση. Διάλυμα  $\text{AlCl}_3$  έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη κατάλληλου για την κατασκευή κεραμικών μεμβρανών [26]. Πιο συγκεκριμένα, σε αραιό διάλυμα  $\text{AlCl}_3$  pH3 προστέθηκε διάλυμα  $\text{NH}_4\text{OH}$  υπό ήπια ανάδευση μέχρι pH8, οπότε και το στερεό κατακρύμνισμα διαχωρίστηκε από το διάλυμα με διήθηση, εκπλύθηκε με νερό και αιθανόλη και ξηράνθηκε για 24ώρες στους 100°C. Ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης που συντέθηκε με τη μέθοδο αυτή παρουσίασε ειδική επιφάνεια της τάξης των 418m<sup>2</sup>/g, η οποία παρέμεινε μεγαλύτερη από 200m<sup>2</sup>/g μετά από θερμική επεξεργασία του βαιμίτη μέχρι τους 800°C.

Πολυκρυσταλλικές ίνες βαιμίτη διαμέτρου 3-8nm και μήκους 100nm έχουν επίσης συντεθεί με καταβύθιση κατά την προσθήκη διαλυμάτων  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  και NaOH σε νερό με ρυθμό 10ml/min, υπό ανάδευση στους 60°C-90°C και pH9, γήρανση υπό ανάδευση για 2 ώρες, διαχωρισμό, εκπλύση με νερό και λυοφιλίωση (ψύξη σε χαμηλή θερμοκρασία και εξάχνωση του νερού) [25]. Οι ίνες αυτές παρουσίασαν πορώδες και εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια 352m<sup>2</sup>/g. Στην ίδια εργασία, πολύ καλά κρυσταλλωμένος βαιμίτης μέσου κρυσταλλικού μεγέθους 3nm και υψηλής ειδικής επιφάνειας (245m<sup>2</sup>/g) καταβυθίστηκε με χρήση των ίδιων αντιδραστηρίων και υπό τις ίδιες συνθήκες ακολουθώντας όμως μια διαφορετική διαδρομή: αρχική καταβύθιση στους 20°C, pH5, αύξηση της θερμοκρασίας στους 60°C και στη συνέχεια αύξηση του pH στην τιμή 9. Από την εργασία αυτή φάνηκε ότι οι παράμετρος-κλειδί για την καταβύθιση νανοκρυσταλλικών ινών βαιμίτη είναι η τιμή pH9.

Νάνο-κρυσταλλοί βαιμίτη μεγέθους 2,9-4,8nm έχουν επίσης προκύψει με καταβύθιση κατά την προσθήκη NaOH σε διάλυμα  $Al(NO_3)_3 / NaAlO_2$  για pH9 και 11 στους 80°C και 20 ώρες γήρανση στην ίδια θερμοκρασία [24] ενώ κατά την ανάμειξη των ίδιων αντιδραστηρίων σε θερμοκρασία δωματίου, pH5 και γήρανση στους 22-60°C για 20 ώρες οδήγησε σε μια ζελατινώδη, άμορφη φάση η οποία αποδόθηκε από τους ίδιους ερευνητές σε ζελατινώδη βαιμίτη.

Καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με κρυσταλλικά μεγέθη της τάξης των 10-12nm έχει επίσης πραγματοποιηθεί από διάλυμα  $NaAlO_2$ , το οποίο παρασκευάστηκε με προσθήκη κόκκων μεταλλικού αλουμινίου καθαρότητας 99,9% σε διάλυμα NaOH στους 40-50°C, χρησιμοποιώντας ως μέσο καταβύθισης  $H_2O_2$  στους 25-85°C [23].

Υπεροξειδίο του υδρογόνου έχει επίσης χρησιμοποιηθεί [37] για την καταβύθιση βαιμίτη χαμηλής κρυσταλλικότητας και υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, με σταδιακή προσθήκη σε αργλικό διάλυμα και θερμοκρασίες έως 30°C. Πριν την προσθήκη του  $H_2O_2$ , στο αργλικό διάλυμα έγινε εισαγωγή αερίου μίγματος  $CO_2$  και  $N_2$  με ελεγχόμενη ροή ώστε να αποφευχθεί η καταβύθιση υλικού. Μετά από μισή ώρα γήρανση, το αιώρημα που δημιουργήθηκε απομακρύνθηκε από το υπόλοιπο διάλυμα με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ακολούθησε ξήρανσή του στους 100°C για 12 ώρες.

Αραιό αργλικό διάλυμα συγκέντρωσης  $[NaOH]=0,82M$  και  $[Al^{3+}]=0,52M$  έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την καταβύθιση νανοκρυσταλλικού βαιμίτη με προσθήκη διαλύματος  $H_2SO_4$  στους 70°C, αφού προηγουμένως είχε προστεθεί γλυκόζη με μοριακή αναλογία γλυκόζης/ $Al^{3+}=1/10$  [38]. Πιο συγκεκριμένα, διάλυμα  $H_2SO_4$  1M προστέθηκε υπό ανάδευση στο αργλικό διάλυμα που περιείχε γλυκόζη σε θερμοκρασία 70°C, για 30-120min και μέχρι το pH να μειωθεί στο 10,8. Το άσπρο κατακρυστάλλωμα που δημιουργήθηκε απομακρύνθηκε με διήθηση, ενώ στο εναπομείναν διάλυμα προστέθηκε εκ νέου  $H_2SO_4$  1M μέχρι pH9,5. Το στερεό που καταβύθιστηκε απομακρύνθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στους 120°C για 3ώρες. Η ανάλυση του υλικού έδειξε ότι αυτό αποτελείται από συσσωματώματα νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη ειδικής επιφάνειας έως και  $391m^2/g$ .

Το διάλυμα  $NaAlO_2$  έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως μέσο καταβύθισης για την καταβύθιση νανοκρυσταλλικού βαιμίτη ειδικής επιφάνειας  $463m^2/g$  από διάλυμα  $Al_2(SO_4)_3$  στους 80°C [27].

### 2.2.2 Υδροθερμικές Μέθοδοι

Οι μέθοδοι αυτές επίσης χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για τη σύνθεση κolloειδούς βαιμίτη.

Το 1973, οι Macdonald et. al. [39], σύνθεσαν βαιμίτη με υδροθερμική επεξεργασία διαλυμάτων στους 200°C, τα οποία προέκυψαν, είτε με διάλυση μεταλλικού αλουμινίου σε διάλυμα HCl-KCl είτε με διάλυση  $AlCl_3$  και KCl σε αραιό διάλυμα HCl.

Ινώδης βαιμίτης έχει συντεθεί [40,41] από διάλυμα  $AlCl_3$  με θέρμανση στους 120-250°C για 10-60 ώρες. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με προσθήκη σκόνης  $Al_2O_3$  σε υδατικό διάλυμα  $AlCl_3$  σε μοριακές αναλογίες  $Al_2O_3/Cl$  0,5-1,5 στους 80°C. Το pH των διαλυμάτων αυτών ήταν περίπου 4. Τα δείγματα αφέθηκαν να κρυσώσουν στο αυτόκλειστο και στη συνέχεια ακολούθησε λυοφίλιση τους. Κατόπιν, προστέθηκε διάλυμα  $NH_4OH$  1M, οπότε σχηματίστηκε γέλη βαιμίτη.

Θέρμανση διαλύματος  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  σε υπερκρίσιμες συνθήκες ( $T > 300^\circ\text{C}$  και  $P > 22,1\text{MPa}$ ) έδειξε επίσης ότι είναι δυνατή η σύνθεση κολλοειδούς βαιμίτη [42,43]. Νάνοκρυσταλλικός βαιμίτης με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 13-16nm έχει επίσης συντεθεί από  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  σε υπερκρίσιμες συνθήκες ( $T = 400^\circ\text{C}$  και  $P = 35\text{MPa}$ ) [44].

Παράλληλα, η θέρμανση αραιών διαλυμάτων  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  [45] ή  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [46] και ουρίας σε θερμοκρασίες μεταξύ  $160^\circ\text{C}$  και  $220^\circ\text{C}$  έχει οδηγήσει επίσης στη σύνθεση κρυσταλλικού βαιμίτη. Μια μέθοδος που συνδυάζει την καταβύθιση και την υδροθερμική σύνθεση έχει αναπτυχθεί από τους Music et al, 1999, [47] κατά την οποία τα κατακρημνίσματα που συλλέγονται κατά την προσθήκη 25%  $\text{NH}_3$  σε  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  μεταφέρονται σε αυτόκλειστα όπου θερμαίνονται για 1 έως 86 ώρες στους  $150^\circ\text{C}$ . Με τη μέθοδο αυτή έχει συντεθεί νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης με κρυσταλλικό μέγεθος μεταξύ 2,5-20nm.

Η υδροθερμική επεξεργασία γιββσίτη σε νερό [48],  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ή  $\text{KI}$  [30] στους  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  και για 0-48 ώρες οδήγησε επίσης στη σύνθεση κρυσταλλικού βαιμίτη, με το μέγεθος των σωματιδίων του να εξαρτάται άμεσα από το αντίστοιχο μέγεθος του γιββσίτη, αλλά σε καμία περίπτωση να μην είναι μικρότερο από 1 $\mu\text{m}$ . Αντίθετα, η υδροθερμική επεξεργασία γέλης ενυδατωμένης αλούμινας στις ίδιες συνθήκες, έχει οδηγήσει στη σύνθεση κρυσταλλικού βαιμίτη με μέγεθος σωματιδίων της τάξης των 100nm [30].

Μελέτη [24] έδειξε επίσης ότι είναι δυνατή η σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη κρυσταλλικού μεγέθους μεταξύ 11,7nm και 24,4nm με προσθήκη σκόνης βαιμίτη σε διάλυμα τετρα-αιθυλ-αμμωνίου ή  $\text{NaOH}$  στους  $150^\circ\text{C}$  και γήρανση για 20 ή 72 ώρες, αντίστοιχα.

Κολλοειδή συστήματα βαιμίτη έχουν επίσης παραχθεί με διασπορά σκόνης οξικού αργιλίου σε δις-απιονισμένο νερό, ρύθμιση του pH από 2 έως 10 με 35%  $\text{NH}_3$  ή  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και θέρμανση σε αυτόκλειστο στους  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  για 1 έως 10 ώρες. Μετά από ξήρανση του κολλοειδούς σε θερμοκρασία δωματίου προέκυψε πούδρα βαιμίτη μέσου μεγέθους σωματιδίων από 71,8 έως 78,5nm [49].

Νάνοκρυσταλλικός βαιμίτης ειδικής επιφάνειας έως και  $500\text{m}^2/\text{g}$  έχει συντεθεί με διάλυση βουτοξειδίου του αργιλίου σε καθαρή, άνυδρη αιθυλική αλκοόλη, χρησιμοποιώντας ως μέσο υδρόλυσης νιτρικό οξύ [50], υπερχλωρικό οξύ [51] ή υδροχλωρικό οξύ [52], ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, ανάμιξη της γέλης με απιονισμένο νερό και θέρμανση στους  $170\text{-}200^\circ\text{C}$  από 3 έως 15 ημέρες.

### 2.2.3 Χρήση Μικροκυμάτων

Τα μικροκύματα έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για τη σύνθεση νάνοκρυσταλλικού βαιμίτη. Πιο συγκεκριμένα, σε υδατικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προστέθηκε τασιενεργός ουσία με κωδικό Brij56 (Aldrich) υπό αναδευση στους  $70^\circ\text{C}$ , ακολούθησε προσθήκη βουτοξειδίου του αργιλίου και επεξεργασία με μικροκύματα στους  $80^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά [53]. Σε άλλη εργασία [54], προστέθηκε  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$  σε διάλυμα αραιής και ακτινοβολημένης στα 90W για 2 λεπτά διαιθυλενογλυκόλης, ακολούθησε θέρμανση του δείγματος στα 90W για 1 ώρα. Με τον τρόπο αυτό συντέθηκε νάνοκρυσταλλικός βαιμίτης ειδικής επιφάνειας  $372\text{m}^2/\text{g}$ .

## 2.3 Έρευνα που έχει διεξαχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας

Σε όλες τις προαναφερθείσες μεθόδους, είτε η πρώτη ύλη (άλατα του αργιλίου, χημικά αντιδραστήρια, τασιενεργές ουσίες, γιββσίτης) είναι ακριβή είτε η απαιτούμενη ενέργεια υψηλή (υδροθερμική σύνθεση). Κατά τα τελευταία 15 χρόνια,

η καταβύθιση βαιμίτη από συνθετικά Υπέρκορα Αργιλικά Διαλύματα (ΥΑΔ) έχει μελετηθεί διεξοδικά [55-67] στο εργαστήριο Μεταλλουργίας. Τέτοια διαλύματα προκύπτουν κατά τη διεργασία Bayer και είναι τα διαλύματα από τα οποία καταβυθίζεται γιββόιτης.

Τα ΥΑΔ είναι πολύ γνωστά διαλύματα για τη σταθερότητά τους. Η γήρανση των διαλυμάτων αυτών υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες οδηγεί στη σταδιακή αποσταθεροποίησή τους με την καταβύθιση τρι-ένυδρων αλουμινών με χημικό τύπο  $Al(OH)_3$ , που αντιστοιχούν είτε σε μπαγερίτη ή γιββόιτη [68]. Η διαδικασία αυτή της καταβύθισης είναι εξαιρετικά αργή λόγω του γεγονότος ότι το στάδιο της ομογενούς πυρηνοποίησης πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό. Προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός καταβύθισης κρίθηκε απαραίτητη η παράκαμψη του αργού σταδίου της ομογενούς πυρηνοποίησης μέσω του μηχανισμού ετερογενούς πυρηνοποίησης [67]. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί την προσθήκη φύτρων, το είδος των οποίων καθόρισε το είδος της φάσης της ένυδρης αλουμίνας που καταβυθίστηκε σε κάθε περίπτωση. Η προσθήκη φύτρων γιββόιτη οδήγησε σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τη σύσταση του διαλύματος σε γιββόιτη, ενώ στην περίπτωση φύτρων βαιμίτη το είδος του υδροξειδίου που καταβυθίστηκε ήταν άμεση εξάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης του διαλύματος. Για παράδειγμα, μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από  $90^\circ C$  καταβυθίστηκε  $AlOOH$  (βαιμίτης), ανεξάρτητα από τη σύσταση του διαλύματος [64].

Από τα πειράματα καταβύθισης βαιμίτη από ΥΑΔ συγκέντρωσης  $120g/l Na_2O$  και  $132g/l Al_2O_3$  παρουσία φύτρων βαιμίτη, φάνηκε ότι η όλη διαδικασία καταβύθισης είναι αυτό-επιταχυνόμενη ενώ επηρεάζεται αρνητικά από τη συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου στο διάλυμα [61]. Περαιτέρω επιτάχυνση της καταβύθισης βαιμίτη επιτεύχθηκε με αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας φύτρων και μείωση της συγκέντρωσης του ελεύθερου  $NaOH$  κατά τη διάρκεια της καταβύθισης [57,67]. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από  $90^\circ C$ , ο βαιμίτης καταβυθίστηκε μόνο στην περίπτωση μείωσης της συγκέντρωσης του συνολικού  $NaOH$  στο ΥΑΔ. Μάλιστα, στην περίπτωση που η αρχική συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου ήταν  $65g/l$ , καταβυθίστηκε βαιμίτης στη θερμοκρασία των  $70^\circ C$  [57]. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η προσθήκη των φύτρων βαιμίτη στο αργιλικό διάλυμα οδήγησε στην καταβύθιση γιββόιτη.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, αποδείχτηκε ότι είναι δυνατή η καταβύθιση βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα ακόμα και στους  $70^\circ C$  με προσθήκη φύτρων βαιμίτη και μείωση της συγκέντρωσης του  $NaOH$ . Παρότι όμως ο μηχανισμός ετερογενούς πυρηνοποίησης επιτάχυνε εν γένει τη διαδικασία καταβύθισης, οδήγησε στη σύνθεση υλικού με μέγεθος κόκκων της τάξης μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Προκειμένου να παραχθούν σωματίδια με μέγεθος κόκκων της τάξης των μικρο- και νάνο-μέτρων, θεωρήθηκε αναγκαία η εγκατάλειψη του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνοποίησης και η χρησιμοποίηση του μηχανισμού ταχείας εξουδετέρωσης του ΥΑΔ. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε ως μια οικονομική και εναλλακτική επιλογή και αποτελεί το στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

## 2.4 Συμπεράσματα

Ο βαιμίτης  $AlOOH$  ή όξυ-υδροξείδιο του αργιλίου, αποτελεί ένα οικονομικό υλικό για τη σύνθεση μεταβατικών αλουμινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε καταλυτικές εφαρμογές, ως ροφητές, μεμβράνες διαχωρισμού κλπ. Παράλληλα, με έλεγχο των φυσικών του ιδιοτήτων, όπως κρυσταλλικό μέγεθος, ειδική επιφάνεια,

μέγεθος και κατανομή πόρων είναι δυνατή η σύνθεση μεταβατικών αλουμινών με προσχεδιασμένες ιδιότητες, καθώς τα χαρακτηριστικά αυτά του πρόδρομου βαιμίτη αντικατοπτρίζονται στα προϊόντα θερμικής του επεξεργασίας.

Τέτοιες εφαρμογές απαιτούν δομές που μπορούν να επιτευχθούν μόνο αν ο πρόδρομος βαιμίτης έχει μέγεθος κρυστάλλων της τάξης των νάνο-μέτρων. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν γίνει πολλές έρευνες, οι οποίες όμως απαιτούν είτε υψηλή ενέργεια σύνθεσης είτε ακριβές πρώτες ύλες. Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί συνέχεια της μακροχρόνιας έρευνας που διεξάγεται στο εργαστήριο Μεταλλουργίας, προκειμένου να παρασκευαστεί νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C και από φθηνή πρώτη ύλη. Ως τέτοια, έχει επιλεγεί το υπέρκορο αργλικό διάλυμα που παράγεται κατά τη διεργασία Bayer και το οποίο μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται για την καταβύθιση γιββσίτη (όπως περιγράφεται στο Παράρτημα 1).

Στο ακόλουθο κεφάλαιο 3, περιγράφεται η σπουδαιότητα των υλικών με νάνο-δομή στις τεχνολογικές εφαρμογές ενώ παρουσιάζονται και οι μέθοδοι σύνθεσής τους.



## Κεφάλαιο 3. Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές των νανοσωματιδίων

### Εισαγωγή

Ο άνθρωπος από τη φύση του είχε πάντα την επιθυμία να μπορεί να ελέγχει τη δομή της ύλης σε επίπεδο ατόμων. Η επιθυμία του αυτή οδήγησε τους επιστήμονες από τις αρχές ακόμα του 19<sup>ου</sup> αιώνα, να αποδείξουν πως η ύλη αποτελείται από διακριτά σωματίδια, τα άτομα. Από τα τέλη του 1959 και τις αντιδράσεις που προκάλεσε ο R. P. Feynman με την ομιλία του “There is plenty of room at the bottom”, στην ετήσια συνάντηση του American Physical Society, μέχρι σήμερα, ερευνητές έχουν καταφέρει να καταγράψουν κομμάτια πληροφοριών χρησιμοποιώντας λιγότερα από 100 άτομα με τη βοήθεια STM Μικροσκοπίας (Scanning Tunneling Microscopy). Η αποθήκευση πληροφοριών σε ακόμα μικρότερη κλίμακα είναι μια μόνο εκδοχή του συνεχώς αναπτυσσόμενου τομέα των νάνο-υλικών ενώ εκτεταμένη έρευνα πραγματοποιείται στον έλεγχο της μικροδομής των υλικών.

Υλικά με νάνο-δομή απαντώνται τόσο σε βιολογικά συστήματα όσο και σε ανθρώπινες κατασκευές. Η ίδια η φύση χρησιμοποιεί νάνο-υλικά εδώ και εκατομμύρια χρόνια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν πολλές ποικιλίες υδρόβιων βακτηριδίων που περιέχουν αλυσίδες σωματιδίων μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) νάνο-διαστάσεων, τις οποίες χρησιμοποιούν για να προσανατολιστούν βάσει του μαγνητικού πεδίου της γης. Με δεδομένο τον προσανατολισμό τους, τα βακτήρια αυτά μπορούν να εισχωρήσουν σε θρεπτικά συστατικά και να απομακρυνθούν από το βλαβερό για αυτά οξυγόνο. Η αποθήκευση του σιδήρου σε βιο-διαθέσιμη μορφή στη φερίτινη σε κοιλότητες διαστάσεων 8nm, αποτελεί ένα ακόμα χαρακτηριστικό παράδειγμα νάνο-υλικών στη φύση. Επιπλέον, φυτοφάγα μαλάκια χρησιμοποιούν ένα είδος «δοντιών» αποτελούμενα από νάνο-κρυσταλλικές βελόνες γκαϊτίτη (goethite) προκειμένου να αρπάξουν την τροφή τους. Αυτά και πλήθος άλλα παραδείγματα, οδήγησαν πολλούς ερευνητές να ομολογήσουν ότι «η ίδια η φύση μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα νάνο-φάσεων» [69].

Νάνο-δομημένα υλικά έχουν επίσης συντεθεί από τον άνθρωπο σε ανύποπο χρόνο εμπειρικά πριν από εκατοντάδες χρόνια. Είναι γνωστό άλλωστε ένα ρωμαϊκό αντικείμενο του 4<sup>ου</sup> αιώνα, γνωστό και ως «η κούπα του Λυκούργου», η οποία παρουσιάζει την ασυνήθιστη ιδιότητα του διπλού χρώματος, αλλάζει χρώμα δηλαδή από πράσινη σε κόκκινη όταν φωτίζεται εσωτερικά, λόγω των διασπαρμένων νάνο-σωματιδίων χρυσού και αργύρου στο γυαλί [70].

Η έρευνα σχετικά με τα νάνο-υλικά ξεκίνησε πριν από περισσότερα από 100 χρόνια. Το 1861 ο Βρετανός χημικός Thomas Graham, επινόησε τη λέξη «κολλοειδή» για να περιγράψει διαλύματα που περιείχαν σωματίδια διαστάσεων 1-100nm σε διασπορά. Στις αρχές του 1900 φημισμένοι επιστήμονες όπως οι Rayleigh, Maxwell, και Einstein μελέτησαν τα κολλοειδή συστήματα και μέχρι το 1960 ο Uyeda είχε χρησιμοποιήσει την ηλεκτρονική μικροσκοπία για να μελετήσει μεμονωμένα σωματίδια. Την ίδια σχεδόν περίοδο, κάμινοι τόξου, πλάσματος και φλόγας είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο από 1μm. Σωματίδια από μαγνητικά κράματα χρησιμοποιήθηκαν σε μαγνητικές ταινίες το 1970, ενώ μέχρι το 1980 γίνονταν μελέτες σε συμπλέγματα αποτελούμενα από λιγότερα από 100 άτομα. Το 1985, μια ομάδα καθοδηγούμενη από τους Smalley & Kroto απέδειξε φασμοσκοπικά την αουνήθιστη σταθερότητα συμπλεγμάτων C<sub>60</sub>. Από τότε μέχρι σήμερα, η επιστήμη της νάνο-τεχνολογίας έχει να επιδείξει πολλές και σημαντικές ανακαλύψεις [69].

Η νάνο-τεχνολογία έχει ως στόχο την ανάπτυξη και χρήση δομών και διατάξεων με οργανωμένα χαρακτηριστικά στην ενδιάμεση κλίμακα μεταξύ μορίου και 100nm, περιοχή όπου παρουσιάζονται μοναδικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές που εμφανίζονται σε υλικά μεγάλης κλίμακας μεγέθους [70]. Η εκτεταμένη έρευνα σχετικά με τα νάνο-υλικά οφείλεται στις τεχνολογικές τους εφαρμογές [69], καθώς η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια οδηγεί σε αυξημένη χημική δράση.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για ορισμένες μεθόδους σύνθεσης νάνο-σωματιδίων, η επιστημονική βάση είχε αναπτυχθεί δεκαετίες πριν, όπως η πυρόλυση για την παραγωγή carbon black [70]. Σήμερα, πολλές καινούργιες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί με στόχο τη σύνθεση μεγάλων ποσοτήτων νάνο-σωματιδίων και το χαρακτηρισμό τους, με κάθε διεργασία να παρουσιάζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Βασικός σκοπός πάντως όλων των διεργασιών είναι η παραγωγή νάνο-σωματιδίων με προκαθορισμένες ιδιότητες, ενώ συνήθη τακτική αποτελεί η παραγωγή νάνο-σωματιδίων με όσο το δυνατό στενότερη κατανομή μεγέθους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι σύνθεσης νάνο-σωματιδίων.

### 3.1 Σύνθεση στην αέρια φάση

#### 3.1.1 Χημική απόθεση αερίου φάσεως (CVD)

Η χημική απόθεση αερίου φάσεως (chemical vapour deposition ή CVD) περιλαμβάνει μια ομάδα διεργασιών κατά τις οποίες χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη αέρια φάση για την εναπόθεση στερεής φάσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πρόδρομα αέρια τα οποία συνήθως είναι διαλυμένα σε φέρον αέριο, οδηγούνται σε θάλαμο αντίδρασης σε θερμοκρασία περίπου ίση με τη θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, έρχονται σε επαφή ή διέρχονται πάνω από θερμαινόμενη επιφάνεια, με αποτέλεσμα είτε να αντιδρούν (π.χ. οξείδωση ατμών ψευδαργύρου) είτε να αποσυντίθενται (π.χ. θερμική αποσύνθεση C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, TTIP) και τελικά να δημιουργείται στερεή φάση (οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO ή διοξείδιο του τιτανίου, TiO<sub>2</sub>, αντιστοίχα) η οποία αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια (υπόστρωμα) είτε με τη μορφή φιλμ είτε με τη μορφή σκόνης. Με τη μέθοδο αυτή, τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται σχηματίζουν συσσωματώματα. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς μπορεί να καθορίσει τις αντιδράσεις που θα πραγματοποιηθούν [71].

### 3.1.2 Χημική απόθεση αερίου φάσεως υποβοηθούμενη από πλάσμα (PACVD)

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει i) την αεριοποίηση της α' ύλης, η οποία περιέχει μόρια διαφόρων μετάλλων μέσω ακτινοβολίας με πλάσμα, ii) την απότομη ψύξη της (quenching) με χρήση αερίου ψύξης και iii) την επακόλουθη δημιουργία νανοσωματιδίων. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η σύνθεση νανοσωματιδίων πολυσύνθετων οξειδίων (π.χ.  $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ ) [71].

### 3.1.3 Spray pyrolysis

Πρώτη ύλη για τη μέθοδο αυτή αποτελεί διάλυμα άλατος του μετάλλου που προκειται να παραχθεί, σε κατάλληλο διαλύτη. Το διάλυμα ψεκάζεται σε κάμινο οπότε λαμβάνει χώρα εξάτμιση του διαλύτη, καταβύθιση, αντίδραση μεταξύ του πρόδρομου υλικού και του αερίου που δημιουργείται από την εξάτμιση του διαλύτη, πυρόλυση ή πυροσυσσωμάτωση [71].

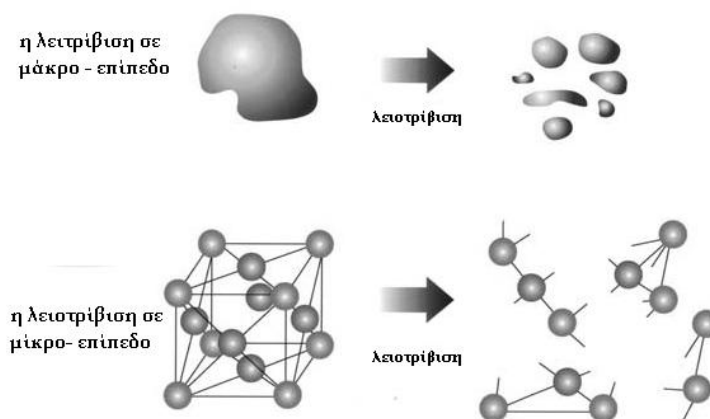
## 3.2 Σύνθεση στη στερεή φάση

### 3.2.1 Καταστροφή συσσωματωμάτων

Κατά κανόνα η σύνθεση νανοσωματιδίων πραγματοποιείται μέσω συμβατικών μεθόδων, όπως φυσική απόθεση αερίου φάσεως (PVD), χημική εναπόθεση αερίου φάσεως (CVD), σύνθεση σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Τα προϊόντα που προκύπτουν συνήθως αποτελούν συσσωματώματα νανοσωματιδίων, λόγω της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας των τελευταίων. Τα συσσωματώματα αυτά είναι δυνατόν να καταστραφούν με μηχανικές μεθόδους, όπως π.χ. με λειοτρίβιση σε μύλο που περιέχει μικρά υαλοσφαιρίδια, επιλέγοντας κατάλληλες συνθήκες. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων, οξειδίων των μετάλλων, σύνθετων οξειδίων κλπ, ενώ τα παραγόμενα νανοσωματίδια παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους [71].

#### Μηχανισμός

Η λειοτρίβιση αποτελεί μια μέθοδο παραγωγής λεπτομερών σωματιδίων μέσω της εφαρμογής μηχανικής ενέργειας στο στερεό με αποτέλεσμα την καταστροφή των δεσμών μεταξύ των ατόμων ή των μορίων. Με τη λειοτρίβιση επιτυγχάνεται μείωση του μεγέθους των στερεών και επομένως αύξηση της επιφανειακής τους ενέργειας. Καθώς τα σωματίδια αυτά έρχονται σε επαφή, πραγματοποιείται αντίδραση στην διεπιφάνειά τους ενώ καθώς συνεχίζεται η λειοτρίβιση, το προϊόν της αντίδρασης απομακρύνεται δημιουργώντας μια νέα επιφάνεια. Αυτού του είδους η αντίδραση πραγματοποιείται σε μοριακό επίπεδο, με αποτέλεσμα τα σωματίδια του προϊόντος να έχουν μέγεθος της τάξης των νανομέτρων. Οι μεταβολές των στερεών που προκαλούνται από τη λειοτρίβιση σε μακρο - και μικρο- επίπεδο παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 3.1.



**Σχήμα 3.1.** Μεταβολές στο στερεό σε μάκρο - και μικρο- επίπεδο κατά τη διάρκεια λειοτριβίσεώς του (από [71])

### 3.2.2 Απ'ευθείας σύνθεση νανοσωματιδίων από στερεά αντιδρώντα

Η μέθοδος της λειοτριβίσης και ανάμειξης χρησιμοποιείται και για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ξεκινώντας από αντιδρώντα στη στερεή φάση. Πιο συγκεκριμένα τα στερεά αντιδρώντα, όπως οξειδία των μετάλλων ή καρβίδια, αναμειγνύονται και ταυτόχρονα λειοτριβούνται ενώ συγχρόνως θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να διευκολυνθεί η διάχυση ατόμων ή ιόντων και να πραγματοποιηθεί η εκάστοτε χημική αντίδραση [71,72]. Η μεταφορά των ατόμων επηρεάζεται από τη θερμοκρασία καθώς και από την παρουσία ατελειών και ακαθαρσιών στα όρια των κόκκων των στερεών. Επιπλέον, απαιτείται πολλή ενέργεια προκειμένου να αναμειχθούν τα στερεά σε επίπεδο ατόμων. Τέλος, είναι απαραίτητη η παρουσία ουσιών που αναστέλλουν την αύξηση του μεγέθους των κόκκων καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες αυτή ευνοείται [72]. Στη συνέχεια παρουσιάζονται παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων με λειοτριβίση και ανάμειξη:

α) *νανοσωματίδια μετάλλων*, όπως Cu, Ni, Co, Fe, μπορούν να συντεθούν με λειοτριβίση χλωριούχου άλατος του μετάλλου, π.χ.  $\text{FeCl}_3 + 3\text{Na} \rightarrow \text{Fe} + 3\text{NaCl}$  (σωματίδια σιδήρου μεγέθους 10 -20nm). Η σύνθεση των σωματιδίων των μετάλλων με τη μέθοδο αυτή είναι συνήθως εξώθερμη, με αποτέλεσμα πολλές φορές να είναι απαραίτητο η λειοτριβίση να πραγματοποιείται σε αραιό διάλυμα ώστε να περιορίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, η σύνθεση μεταλλικού κοβαλτίου Co, από χλωριούχο κοβάλτιο  $\text{CoCl}_2$  με τη μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται σε διάλυμα NaCl, π.χ.  $\text{CoCl}_2 + 2\text{Na} + 1/5 \text{NaCl} \rightarrow \text{Co} + 3.5 \text{NaCl}$ .

β) *νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων*, όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$ ,  $\text{CeO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , για τη σύνθεση των οποίων είναι απαραίτητη η προσθήκη των στερεών αντιδρώντων σε αραιό διάλυμα. Καθώς η σύνθεση των οξειδίων απαιτεί θέρμανση, η χρήση του αραιού διαλύματος αποτρέπει την πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων.

γ) *νανοσωματίδια σύνθετων οξειδίων των μετάλλων*. Η διαδικασία είναι η ίδια με αυτή που ακολουθείται κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων, με τη διαφορά ότι τα αντιδρώντα αποτελούνται από μίγμα χλωριούχων μετάλλων, π.χ.  $\text{LaCl}_3 + \text{CoCl}_2 + 5\text{NaOH} \rightarrow \text{La(OH)}_3 + \text{Co(OH)}_2 + 5\text{NaCl}$ . Το προϊόν της λειοτριβίσης ( $\text{La(OH)}_3 + \text{Co(OH)}_2 + 5\text{NaCl}$ ) θερμαίνεται στους  $600^\circ\text{C}$ , οπότε παράγεται ένα σύνθετο οξείδιο ( $\text{LaCoO}_3$ ) από το οποίο απομακρύνεται το NaCl με έκπλυση με νερό.

δ) *νανοσωματίδια σουλφιδίων των μετάλλων*, π.χ. ZnS το οποίο παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση  $\text{CaS} + \text{ZnCl}_2 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{CaCl}_2$ . Ισχύουν ό,τι και στα προηγούμενα [71].

### 3.3 Σύνθεση στην υγρή φάση

Σε σύγκριση με τη σύνθεση στη στερεή φάση, η διάχυση της ύλης στην υγρή φάση πραγματοποιείται απείρως πιο εύκολα, με αποτέλεσμα η σύνθεση των νανοσωματιδίων να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κατά τις οποίες μάλιστα δεν ευνοείται η αύξηση του μεγέθους των κόκκων των στερεών προϊόντων [71,72].

Η σύνθεση στην υγρή φάση περιλαμβάνει αντιδράσεις σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα. Στη συνέχεια περιγράφονται οι μέθοδοι αυτές για τη σύνθεση νανο-υλικών.

#### 3.3.1 Υδατικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων

##### 3.3.1.1 Αντιδράσεις καταβύθισης

Ο όρος καταβύθιση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία σταθερών πυρήνων (πυρηνοποίηση) η οποία ακολουθείται από την ανάπτυξη των στερεών σωματιδίων. Κατά τη μέθοδο αυτή, προστίθενται σε υδατικό (ή μη) διάλυμα που περιέχει τα αντιδρώντα (κυρίως υγρά ή στερεά, και μερικές φορές και αέρια), αντιδραστήρια που μεταβάλλουν το pH ή μέσα οξείδωσης ή αναγωγής. Σε κάθε περίπτωση το αποτέλεσμα είναι η πρόκληση αντιδράσεων που οδηγούν στον υπερκορεσμό του διαλύματος σε προϊόν [72]. Η καταβύθιση ξεκινά τη στιγμή που το διάλυμα καταστεί υπέρκορο ως προς το προϊόν με την ομογενή ή ετερογενή εμφάνιση πυρήνων. Με τους όρους ομογενής και ετερογενής πυρηνοποίηση περιγράφεται η δημιουργία σταθερών πυρήνων απουσία ή όχι ξένων ειδών, αντίστοιχα. Μετά την εμφάνιση των πυρήνων ακολουθεί η ανάπτυξή τους, συνήθως μέσω διάχυσης, όπου οι μεταβολές της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στο ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων [69]. Η μορφολογία των σωματιδίων επηρεάζεται από το βαθμό υπερκορεσμού του διαλύματος, το ρυθμό πυρηνοποίησης και ανάπτυξης, την επανακρυστάλλωση καθώς και τη διαδικασία γήρανσης του διαλύματος που περιέχει το στερεό καταβύθισμα [72].

Προκειμένου να επιτευχθεί στενή κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που καταβυθίζονται, θα πρέπει να διασφαλιστεί η αποφυγή της συσσώματός τους. Αυτό επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: με μείωση της επιφανειακής τους τάσης καθώς και με την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων μεταξύ των νανοσωματιδίων [69,72].

Λόγω του υπερβολικά μικρού τους μεγέθους, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγάλη επιφανειακή τάση και επομένως τείνουν να συσσωματώνονται. Η τάση αυτή μπορεί να μειωθεί στο στάδιο της σύνθεσης των νανο-σωματιδίων με την προσθήκη κατάλληλων τασιενεργών ουσιών. Οι ουσίες αυτές είναι επιφανειακά ενεργές και είναι αμφίφιλες, παρουσιάζουν δηλαδή ένα λυόφιλο και ένα λυόφοβο μέρος. Κατά την προσθήκη τους στο διάλυμα, ροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων μειώνοντας την επιφανειακή τους τάση αποτρέποντας έτσι τη συσσώματός τους [69].

Τασιενεργές ουσίες, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της μορφολογίας των σωματιδίων που καταβυθίζονται, όπως μεσοπωρώδη σωματίδια (μέγεθος πόρων 2-50nm κατά IUPAC), σωματίδια με μονοδιάστατη και τριδιάστατη

δομή πόρων κ.α [71]. Το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή τους, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η κρυσταλλική δομή τους επηρεάζονται από τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η αντίδραση, το pH, καθώς και η σειρά με την οποία τα αντιδρώντα προσθέτονται στο διάλυμα. Ιδιαίτερη σημασία θα πρέπει επίσης να δίνεται στον έλεγχο της χημικής ομοιογένειας και στοιχειομετρίας καθώς δεν είναι πάντα να εύκολο να επιτευχθεί η ταυτόχρονη καταβύθιση των επιθυμητών φάσεων, η οποία επηρεάζεται από το pH [69].

Σε υδατικά διαλύματα, οι κolloειδείς μονάδες περικλείονται (εκτός από τη λυόσφαιρα) από μια διπλή στοιβάδα ιόντων (διπλοστοιβάδα Helmholtz), με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεταξύ τους απωστικές δυνάμεις. Επιπλέον, ανάμεσα στα σωματίδια αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις Van der Waals [69]. Προκειμένου η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών να αντιστοιχεί σε απωστική δύναμη και επομένως να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η καταβύθισή τους θα πρέπει να γίνει σε κατάλληλο pH ή παρουσία φορτισμένων τασιενεργών ουσιών οι οποίες ροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων [72].

Κατά την καταβύθιση νανοσωματιδίων σημαντικό ρόλο παίζει το στάδιο της ανάμειξης. Σε βιομηχανική κλίμακα η επίτευξη ομοιογενούς ανάμειξης είναι πολλές φορές δύσκολο να επιτευχθεί, λόγω κυρίως των μεγάλων διαστάσεων των αντιδραστήρων. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση *υπερήχων*. Η χρήση τους βασίζεται στη δημιουργία «σιηλαίωσης» δηλαδή στη δημιουργία, την ανάπτυξη και τη διάρηξη με ταυτόχρονη «έκρηξη» φυσαλίδων μέσα σε διάλυμα. Η διάρηξη των φυσαλίδων προκαλεί τη δημιουργία ζωνών υψηλής θερμοκρασίας (hot spots) με τιμές της τάξης των 5000K, πιέσεων περίπου 1800atm και τεράστιους ρυθμούς ψύξης (περίπου 10<sup>9</sup>K/sec) [72, 73]. Οι φυσαλίδες αυτές είναι φυσαλίδες κενού, οι οποίες δημιουργούνται από το κενό που προκαλείται από την ταχύτερη κίνηση μιας στερεής επιφάνειας μέσα στο υγρό. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιτάχυνση της επιφάνειας μέσα στο υγρό, τόσο η διαφορά πιέσεων που προκαλείται είναι μεγαλύτερη και τόσο περισσότερη ενέργεια εκλύεται κατά τη σιηλαίωση. Για τη πρόκληση σιηλαίωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ακροφύσια Venturi, είτε ακροφύσια υψηλής πίεσης ή ενεργειακοί μετατροπείς υπερήχων. Οι τελευταίοι έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μαγνητίτη (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) με σωματίδια της τάξης των 10nm [73]. Η σύνθεση μαγνητίτη με υπέρηχους πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα υπερήχων όπου υδατικό διάλυμα εξα-ένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου και θειούχου επτα-ένυδρου δισθενούς σιδήρου με μοριακή αναλογία Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 2:1, αναμειχθηκε με ποικίλα διαλύματα NH<sub>4</sub>OH και NaOH [73].

### 3.3.1.2 Αντιδράσεις Sol-gel

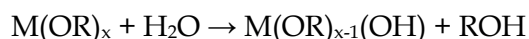
Με τον όρο sol-gel περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία το κolloειδές “sol” (διάλυμα) εξελίσσεται σταδιακά προς τη δημιουργία διφασικού συστήματος τύπου γέλης (“gel”) που περιλαμβάνει υγρή και στερεή φάση είτε με τη μορφή διακριτών σωματιδίων είτε με τη μορφή δικτύου πολυμερών. Σε πολλές περιπτώσεις όπου το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στην κolloειδή φάση είναι πολύ μικρό, απαιτείται η απομάκρυνση μεγάλου μέρους του ρευστού. Ο απλούστερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι να αφαιρεθεί το διάλυμα για αρκετό χρόνο προκειμένου να πραγματοποιηθεί καθίζηση και στη συνέχεια να απομακρυνθεί η υγρή φάση (συνήθως με φυγοκέντρωση). Ακολουθεί ξήρανση και θερμική επεξεργασία. Αναλόγως με το προϊόν που πρόκειται να συντεθεί με τη μέθοδο αυτή, η πρόδρομη φάση (sol) είτε εναποτίθεται σε υπόστρωμα προκειμένου να δημιουργηθεί φιλμ, είτε τοποθετείται σε καλούπι συγκεκριμένων διαστάσεων (για τη σύνθεση κεραμικών,

γυαλιών, ινών κλπ) είτε χρησιμοποιείται για τη σύνθεση κόνεων (π.χ μικροσφαιριδίων ή νανοσφαιριδίων) [74,75].

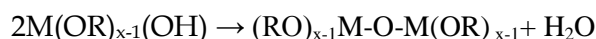
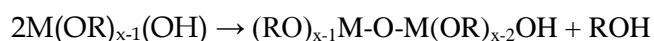
Η μέθοδος sol-gel χρησιμοποιείται για τη σύνθεση μονοφασικών σωματιδίων (π.χ. σωματίδια άμορφου  $\text{TiO}_2$  μέσου μεγέθους 0,07-0,3nm έχουν συντεθεί με ελεγχόμενη υδρόλυση  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) αλλά είναι και εξαιρετικά ελκυστική και για τη σύνθεση πολυφασικών σωματιδίων χρησιμοποιώντας διπλά αλκοξείδια (δύο μέταλλα σε ένα μόριο) ή μικτά αλκοξείδια [73]. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί και για τη σύνθεση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης που παρουσιάζουν μεσοπορώδες και τα οποία χρησιμοποιούνται ως μοριακά κόσκινα [73]. Δυο είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των υλικών αυτών. Η πρώτη περιλαμβάνει την μεταβολή του ρυθμού υδρόλυσης αλκοξειδίου του τιτανίου με χρήση  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$  (acetylactonate) πριν τη χρήση τασιενεργού ως πρότυπο ανάπτυξης της δομής (template) του μοριακού κόσκινου. Η δεύτερη περιλαμβάνει τη δημιουργία διακριτού δεσμού μεταξύ του αλκοξειδίου και του οργανικού τασιενεργού πριν την υδρόλυση. Με τον τρόπο αυτό έχουν συντεθεί μοριακά κόσκινα με εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια.

### Μηχανισμός

Η διαδικασία sol-gel περιλαμβάνει την υδρόλυση και συμπύκνωση αλκοξειδίων των μετάλλων με γενικό τύπο  $\text{M}(\text{OR})_x$ . Τα  $\text{M}(\text{OR})_x$  αποτελούν ιδανικό πρόδρομο υλικό για τη σύνθεση προϊόντων με τη μέθοδο αυτή, καθώς υπόκεινται εύκολα σε υδρόλυση κατά την οποία ένα αλκοξείδιο  $\text{RO}-$  αντικαθίσταται από ένα υδροξύλιο  $\text{OH}-$  που προέρχεται από το υδατικό μέσο με αποτέλεσμα τη σύνθεση αλκοόλης, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



Στη συνέχεια ακολουθεί συμπύκνωση (πολυμερισμός) οπότε λαμβάνει χώρα μια από τις ακόλουθες αντιδράσεις



οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία γέλης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις sol-gel είναι το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, η πρόδρομη φάση, η παρουσία καταλύτη, το pH, η ύπαρξη πρόσθετων καθώς και η μηχανική ανάδευση. Για παράδειγμα, όξινες συνθήκες ευνοούν την υδρόλυση με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της υδρόλυσης πριν την έναρξη του σταδίου της συμπύκνωσης. Αντίθετα, βασικές συνθήκες ευνοούν την συμπύκνωση με αποτέλεσμα το στάδιο αυτό να ξεκινά πριν την ολοκλήρωση του σταδίου της υδρόλυσης. Είναι ενόητο ότι για διαφορετικό pH αλλάζουν και οι ιδιότητες των προϊόντων [73].

#### 3.3.1.3 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Σκόνες πολύτιμων και μη μετάλλων μπορούν να παραχθούν με προσθήκη διαλύματος αναγωγικού μέσου σε υδατικό διάλυμα άλατος του αντίστοιχου μετάλλου σε καθορισμένο pH. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται επίσης νανοδομημένα άμορφα ή κρυσταλλικά κράματα και σύνθετα υλικά. Για παράδειγμα, με αναγωγή  $\text{KBH}_4$  (βοροϋδρίδιο του καλίου) σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης παράγονται λεπτομερείς σκόνες κράματος Fe-Co-B, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογές σε μαγνητικά συστήματα μνήμης (magnetic memory systems).

Νανοδομημένες σκόρες  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  έχουν παραχθεί με αναγωγή χλωριούχου κοβαλτίου και χλωριούχου χαλκού από διάλυμα βοροϋδρίδιου του νατρίου [72].

Μετά τη σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων, ακολουθούν εκπλύσεις προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες. Κατά την απομάκρυνση διαλυτών αλάτων κατά το στάδιο αυτό, είναι πιθανό να προκληθεί υδρόλυση ή οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων. Η ξήρανση των σωματιδίων μετά τις εκπλύσεις θα πρέπει να γίνεται υπό κενό, προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωσή τους.

### 3.3.2 Μη υδατικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων

#### 3.3.2.1 Αντιδράσεις καταβύθισης

Οι υπέρηχοι έχουν χρησιμοποιηθεί και για την καταβύθιση νανοσωματιδίων από μη υδατικά διαλύματα. Μάλιστα η χρήση τους οδηγεί σε αυξημένη απόδοση των αντιδράσεων, όταν τα αρχικά διαλύματα είναι πηκτικά. Για παράδειγμα, κατά την αναμειξη διαλυμάτων  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  και δεκαεξάνιου ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) στους  $90^\circ\text{C}$ , καταβυθίζεται σκόνη η οποία με κατάλληλη θερμική επεξεργασία μετατρέπεται σε πορώδη σωματίδια  $\text{Mo}_2\text{C}$  που σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους μόλις 2nm και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ετερογενούς κατάλυσης [72].

Νανοσωματίδια μετάλλων και κεραμικών έχουν συντεθεί μέσω σύνθεσης υποβοηθούμενης από μεμβράνες αποτελούμενες από τασιενεργές ουσίες (surfactant membrane mediated synthesis). Κατά τη μέθοδο αυτή, ενώσεις αποτελούμενες από μόρια με πολική «ουρά» και μη πολικό «κεφάλι» προστίθενται σε υδατικό διάλυμα. Τα μόρια αυτά αυτοσυναρμολογούνται λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ του πολικού μέρους (υδρόφιλο μέρος) των μορίων της τασιενεργού ουσίας και των μορίων του διαλύτη καθώς και της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δομών που μοιάζουν με μεμβράνες (φιλμ, μυκίλια, ανεστραμμένα μυκίλια, κλπ). Τα ανεστραμμένα μυκίλια αποτελούνται από ένα μονό στρώμα μορίων της τασιενεργού ουσίας μέσα στο οποίο έχει παγιδευτεί «σταγόνα» νερού [72]. Το μέγεθος της «σταγόνας», άρα και του ανεστραμμένου μυκιλίου, εξαρτάται από την αναλογία νερού /τασιενεργού ουσίας. Κατά τη μέθοδο του ανεστραμμένου μυκιλίου συνήθως χρησιμοποιείται ως τασιενεργή ουσία το sodium 2 bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate (αναφερόμενο ως Na(AOT)). Με τη μέθοδο αυτή έχουν συντεθεί με συγκαταβύθιση νανοσωματίδια ημιαγωγών (π.χ. CdS) [76].

#### 3.3.2.2 Αντιδράσεις Sol-gel

Στην περίπτωση αντιδράσεων sol- gel σε μη υδατικά διαλύματα, είτε πραγματοποιούνται αντιδράσεις συμπύκνωσης χωρίς να έχει προηγηθεί υδρόλυση (π.χ άμεση συμπύκνωση αλογονιδίου μετάλλου ή αλκοξειδίων) είτε λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Το πλεονέκτημα των αντιδράσεων αυτών είναι ότι η συμπύκνωση δεν είναι αντιστρεπτή, όπως συμβαίνει κάποιες φορές κατά την κλασσική μέθοδο sol- gel. Οι αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση κεραμικών [72].

#### 3.3.2.3 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Πολλά από τα αντιδρώντα και τα μέσα αναγωγής που χρησιμοποιούνται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε αντίστοιχες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε μη υδατικά διαλύματα.



Για παράδειγμα, η αναγωγή χλωριούχου χαλκού από βοροϋδρίδιο του νατρίου σε διάλυμα τετραυδροφουρανίου (THF), οδηγεί στη σύνθεση νανοσωματιδίων Cu [72].

Στην κατηγορία αυτή ανήκει και η μέθοδος πολυόλης (*polyol process*) κατά την οποία παράγονται μεταλλικά νανοσωματίδια Cu, Ni, Co, Fe, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, W και πολλά άλλα. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, πρόδρομα υλικά όπως οξείδια, νιτρίδια και οξικά άλατα διαλύονται ή διασπείρονται σε διάλυμα αιθυλενογλυκόλης ή διαιθυλενογλυκόλης. Το μείγμα θερμαίνεται μεταξύ 180°C και 194°C, τα πρόδρομα υλικά ανάγονται και τα αντίστοιχα μεταλλικά σωματίδια καταβυθίζονται. Με τη μέθοδο πολυόλης μπορούν επίσης να παραχθούν και μεταλλικά κράματα. Για παράδειγμα νανοκρυσταλλική σκόνη Ni<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub> μεγέθους κόκκων 8nm παράγονται με αναγωγή οξικών αλάτων νικελίου και χαλκού σε διάλυμα αιθυλενογλυκόλης. Το πλεονέκτημα της μεθόδου πολυόλης σε σχέση με την σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα, είναι ότι αυτά προστατεύονται από οξείδωση λόγω της ροφημένης στην επιφάνειά τους γλυκόλης [72].

Η μέθοδος των αντίστροφων μικυλίων έχει χρησιμοποιηθεί και για τη σύνθεση με αναγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων (αργύρου) με μορφή πλακιδίων [77].

### 3.4 Υδροθερμική σύνθεση σε υπερκρίσιμες συνθήκες (*Supercritical hydrothermal method*)

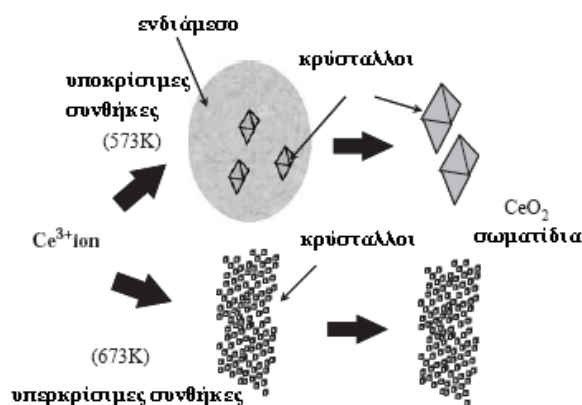
Οι ιδιότητες του νερού αλλάζουν δραματικά σε συνθήκες κοντά στο κρίσιμο σημείο του νερού (T=374°C, P=22,1MPa) όπου η υγρή και η αέρια φάση γίνονται ένα, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται τόσο η ισορροπία όσο και η ταχύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα στις συνθήκες αυτές. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία δωματίου η σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι περίπου 80 με αποτέλεσμα την εμφάνιση πολικότητας και ικανότητας να διαλύει μεγάλο εύρος ηλεκτρολυτών. Αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμές πάνω από το κρίσιμο σημείο οδηγεί σε απότομη μείωση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σε τιμές μεταξύ 2 και 10, τιμή παρόμοια με αυτή των πολικών οργανικών διαλυτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι δυνατή η διάλυση στο νερό ουσιών που είναι αδιάλυτες στους 25°C (π.χ λάδι).

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων και υδροξειδίων των μετάλλων καθώς και νανοσωματιδίων σύνθετων οξειδίων των μετάλλων [71]. Η υδροθερμική επεξεργασία Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> στους 250°C παρουσία θειϊκού μαγνησίου (MgSO<sub>4</sub>) ή θειϊκού αμμωνίου ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) οδηγεί στη σύνθεση οξειδίου του ζirkονίου σε βελονοειδή μορφή, με μέγεθος σωματιδίων 0,3-1,3μm και μήκος 0,1-0,2 μm [72].

Στις περισσότερες περιπτώσεις υδροθερμικής σύνθεσης σε υπερκρίσιμες συνθήκες, η σύνθεση πραγματοποιείται με ανάμειξη υδατικών διαλυμάτων των αντιδρώντων (άλατα μετάλλων) σε αυτόκλειστα και αύξηση της θερμοκρασίας στις κρίσιμες συνθήκες. Με τον τρόπο αυτό το τελικό προϊόν περιέχει και όλα τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την άνοδο της θερμοκρασίας. Το μειονέκτημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί αν το υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου αναμιχθεί υπό συνθήκες υψηλής πίεσης με νερό που βρίσκεται ήδη σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής έχει δείξει ότι τα νανοσωματίδια που συντίθενται έχουν μικρότερο μέγεθος [71].

## Μηχανισμός

Το στερεό που σχηματίζεται κατά την ανάμειξη διαλυμάτων σε υπερκρίσιμες συνθήκες, έχει εξαιρετικά μικρή διαλυτότητα στις συνθήκες αυτές με αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλού βαθμού υπερκορεσμού και κατ'επέκταση την αύξηση της ταχύτητας δημιουργίας πυρήνων. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.2, η υδροθερμική σύνθεση σε υπερκρίσιμες συνθήκες ευνοεί τη σύνθεση νανοσωματιδίων.



Σχήμα 3.2. Μηχανισμός εμφάνισης σωματιδίων σε νερό σε υπο-κρίσιμες και υπερ-κρίσιμες συνθήκες (από [71])

### 3.5 Ιδιότητες νανοϋλικών

Ως νανοϋλικά νοούνται τα σωματίδια με μέγεθος κόκκων μεταξύ 1nm και 100nm. Δεδομένου ότι η μικρότερη διάμετρος ατόμου είναι ίση με 0,074nm (άτομο υδρογόνου) ενώ μια σχετικά μεγάλη διάμετρος αντιστοιχεί σε 0,35nm (άτομο μολύβδου), είναι προφανές ότι τα νανοϋλικά αποτελούνται από μερικές δεκάδες έως μερικές χιλιάδες άτομα. Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοϋλικών, το μεγαλύτερο μέρος των ατόμων αυτών βρίσκεται στη επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα τα νανοϋλικά να παρουσιάζουν αυξημένη επιφανειακή δράση σε σχέση με αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερου μεγέθους, όπου το μεγαλύτερο μέρος των ατόμων βρίσκεται στο κύριο όγκο του υλικού [70,71]. Για παράδειγμα, σε ένα κυβικό σωματίδιο μεγέθους 20nm το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνειά του είναι 0,006%, ενώ όταν το μέγεθος μειωθεί στα 200nm το αντίστοιχο ποσοστό αυξάνεται στο 0,6%. Η αύξηση του ποσοστού των επιφανειακών ατόμων είναι ακόμα μεγαλύτερη σε κυβικό σωματίδιο μεγέθους 2nm, όπου το 50% των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνειά του [71].

Επιπλέον, μείωση του μεγέθους ενός σωματιδίου οδηγεί στην αύξηση της ειδικής του επιφάνειας. Για παράδειγμα, η ειδική επιφάνεια ενός σωματιδίου μεγέθους 10nm είναι χίλιες φορές μεγαλύτερη από αυτή σωματιδίου μεγέθους 1cm. Η εξαιρετικά υψηλές ειδικές επιφάνειες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά έχουν ως αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να καθορίζονται από την επιφάνεια και όχι από τον κύριο όγκο του υλικού. Η αυξημένη ειδική επιφάνεια επηρεάζει τη δραστηριότητα, τη διαλυτότητα, την απόδοση πυροσυσσωμάτωσης καθώς και άλλες ιδιότητες των υλικών που σχετίζονται με τη μεταφορά μάζας και θερμότητας ανάμεσα στα σωματίδια και του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται [70, 71].

Η αυξημένη επιφανειακή δράση και ειδική επιφάνεια των νανοϋλικών επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητές τους, ακόμα και ιδιότητες όπως το σημείο τήξης και η διηλεκτρική σταθερά οι οποίες θεωρούνται χαρακτηριστικές για κάθε υλικό [70,71].

Ως αποτέλεσμα, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες, οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

### 3.5.1 Μορφολογικά / δομικά χαρακτηριστικά

Το ίδιο το μέγεθος των νανοϋλικών αποτελεί σημαντική ιδιότητα των υλικών αυτών, καθώς τους δίνει τη δυνατότητα να ειοχωρούν σε «μέρη» για τα οποία το μέγεθος των υλικών μεγαλύτερων διαστάσεων είναι απαγορευτικό [70]. Για παράδειγμα, τα λεπτομερή υλικά απορροφώνται ευκολότερα από βιολογικές μεμβράνες (φαινόμενο ενισχυμένης διείσδυσης και κατακράτησης).

Το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων σε πολλές περιπτώσεις επιδρά και στη κρυσταλλική δομή των σωματιδίων [70]. Η ανάλυση της σταθεράς πλέγματος με περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης  $BaTiO_3$  που έχει συντεθεί υδροθερμικά, έχει δείξει ότι ο λόγος του μήκους των αξόνων  $c/a$ , ο οποίος δείχνει το κατά πόσο η δομή πλησιάζει το σχήμα τετραγώνου, μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, γεγονός που υποδηλώνει αύξηση της συμμετρίας της δομής για μεγέθη κόκκων από 200nm και κάτω [71].

### 3.5.2 Θερμικές ιδιότητες

Καθώς τα άτομα και τα μόρια στην επιφάνεια ενός σωματιδίου είναι περισσότερο δραστικά όταν το σωματίδιο έχει μέγεθος της τάξης των νανομέτρων, είναι ικανά να μπορούν να μετακινούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του σημείου τήξης [70,71]. Για παράδειγμα, το σημείο τήξης σωματιδίων χρυσού μειώνεται κατά περισσότερο από 500°C, όταν τα σωματίδια του χρυσού έχουν μέγεθος περίπου 2nm. Η μείωση του σημείου τήξης για εξαιρετικά λεπτομερή σωματίδια θεωρείται ως μια εξαιρετική ιδιότητα των νανοσωματιδίων, καθώς συνδέεται με τη βελτίωση ιδιοτήτων όπως η ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης των κεραμικών υλικών [71].

### 3.5.3 Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

Όταν τα σωματίδια ενός υλικού έχουν μέγεθος της τάξης των νανομέτρων, τότε η διηλεκτρική σταθερά του υλικού αυξάνεται δραστικά [71]. Η ιδιότητα αυτή βρρίσκει εφαρμογή στη κατασκευή εξαιρετικά μικρών και λεπτών ηλεκτρονικών συσκευών [70, 71].

Όσον αφορά στις μαγνητικές ιδιότητες, τα σιδηρομαγνητικά σωματίδια παρουσιάζουν μια ενιαία μαγνητική περιοχή όταν το μέγεθός τους γίνεται μικρότερο από 1μm, ενώ για ακόμα μικρότερα μεγέθη παρουσιάζουν υπερ-παραμαγνητικά (superparamagnetic) χαρακτηριστικά. Στην περίπτωση αυτή, ενώ κάθε σωματίδιο ξεχωριστά θεωρείται σιδηρομαγνητικό, στο σύνολό τους συμπεριφέρονται ως παραμαγνητικό υλικό, το οποίο μαγνητίζεται συνολικά στην ίδια διεύθυνση με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αλλά οι μαγνητικές του ιδιότητες εξαφανίζονται μόλις αυτό απομακρυνθεί [71].

### 3.5.4 Οπτικές ιδιότητες

Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται σε μερικές δεκάδες νανόμετρα, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της επιφάνειας των μετάλλων μπορούν να ταλαντώνονται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Σε αυτές τις συχνότητες το φως απορροφάται έντονα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική μείωση της εκπομπής αλλά αύξηση της αντανάκλασης του φωτός [78]. Μεταβάλλοντας το μέγεθος των σωματιδίων, μεταβάλλονται τα μήκη κύματος (χρώματα) του φωτός που σκεδάζονται με

αποτέλεσμα να μεταβάλλονται τα μήκη κύματος (χρώματα) που ανακλώνται [71, 78]. Στη βιβλιογραφία [71] αναφέρεται ότι νανοσωματίδια χρυσού μεγέθους 15nm απορροφούν μήκη κύματος φωτός της τάξης των 525nm, ενώ αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αυτών στα 45nm οδηγεί σε αύξηση του αντίστοιχου μήκους κύματος κατά 50nm. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η «κούπα του Λυκούργου», κατασκευασμένη από Ρωμαίους τον 4<sup>ο</sup> αιώνα πΧ, η οποία αλλάζει χρώμα από πράσινη σε κόκκινη όταν φωτίζεται εσωτερικά, λόγω των διασπαρμένων νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στο γυαλί [70].

Επιπλέον, καθώς το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός, η σκέδασή του από τα σωματίδια αυτά είναι αμελητέα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προσδίδεται εξαιρετική διαφάνεια σε χρωστικές ουσίες στις οποίες έχουν διασπαρεί νανοσωματίδια [71].

### 3.5.5 Μηχανικές ιδιότητες

Όπως είναι γνωστό, η σκληρότητα των κρυσταλλικών υλικών αυξάνεται με μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους. Επιπλέον, η μηχανική αντοχή των μετάλλων και των κεραμικών υλικών αυξάνεται είτε με μείωση του μεγέθους των δομικών συστατικών τους είτε με σύνθεσή τους στη νάνο-κλίμακα [71]. Όσον αφορά στα κεραμικά υλικά, η μείωση του κρυσταλλικού τους μεγέθους σε μεγέθη μικρότερα από μερικές εκατοντάδες νανόμετρα οδηγεί σε μοναδική υπερπλαστικότητα των υλικών αυτών, δίνοντάς τους τη δυνατότητα να επιμηκύνονται κατά πολλές χιλιάδες φορές από το αρχικό τους μέγεθος σε θερμοκρασίες 50% του σημείου τήξης τους [70,71]. Το φαινόμενο αυτό δίνει τη δυνατότητα μορφοποίησης και επεξεργασίας των κεραμικών όπως των μεταλλικών υλικών [71].

## 3.6 Εφαρμογές των νανοσωματιδίων

Λόγω των μοναδικών χημικών, μορφολογικών, θερμικών, ηλεκτρομαγνητικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων που περιγράφηκαν ανωτέρω, τα νανοσωματίδια βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών από την κατασκευή απλών καταναλωτικών αγαθών έως την αντιμετώπιση ασθενειών όπως ο καρκίνος. Καθώς το εύρος των εφαρμογών τους είναι τεράστιο, στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη αναφορά στις εφαρμογές αυτές.

### 3.6.1 Ιατρικές εφαρμογές

Οι περισσότερες από τις εφαρμογές αυτές είναι σε ερευνητικό στάδιο, παρ'όλα αυτά αποτελούν ελπιδοφόρες τεχνικές καθώς θα αλλάξουν τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η διάγνωση και θεραπεία διαφόρων ασθενειών.

Μια από τις εφαρμογές που αναπτύσσονται τα τελευταία χρόνια αποτελεί η χρήση νανοσωματιδίων για τη μεταφορά φαρμάκων, θερμότητας κ.α. σε συγκεκριμένα κύτταρα που βρίσκονται στον ανθρώπινο οργανισμό (π.χ. καρκινικά κύτταρα) [79]. Με τον τρόπο αυτό η θεραπεία είναι στοχευμένη στα προβληματικά κύτταρα, μειώνοντας την καταστροφή των υγιών κυττάρων. Προκειμένου τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται ως φορείς φαρμάκων να μην απορρίπτονται από τον οργανισμό ως ξένα σώματα, καλύπτονται με αιθυλενογλυκόλη ή πιο πρόσφατα με μεμβράνες αποτελούμενες από κύτταρα του αίματος [80]. Επίσης, φάρμακα με βάση πεπτιδία τα οποία παρέχονται σε ασθενείς με υποδόριες ενέσεις, μπορούν να γίνουν εισπνεύσιμα αν τοποθετηθούν σε κατάλληλα νανοσωματίδια [71, 80].

Σφαιρικά μόρια αποτελούμενα αποκλειστικά από άνθρακα και τα οποία εσωτερικά είναι κενά (buckyballs), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παγίδευση των ελεύθερων ριζών που αναπτύσσονται κατά τις κρίσιμες αλλεργιών και επομένως να αποτρέψουν τις φλεγμονές [81]. Νανοκόνταρα μπορούν επίσης να συγκεντρώσουν θερμότητα από υπέρυθη ακτινοβολία και να την χρησιμοποιήσουν για την καταστροφή καρκινικών κυττάρων [80]. Αργυλοπυριτικά νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για την μείωση της αιμοραγίας από πληγές με απορρόφηση νερού. Νανοκρύσταλλοι αργύρου έχουν επίσης αντιμικροβιακή δράση σε ανοιχτές πληγές [82].

### 3.6.2 *Νανοηλεκτρονική*

Οι εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες των νανοϋλικών, έχουν οδηγήσει στη κατασκευή δίσκων αποθήκευσης εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας χρησιμοποιώντας αναδιαρθρώσιμες διασυνδέσεις μεταξύ κάθετων και οριζόντιων συστοιχιών αποτελούμενων από νανο-σωλήνες άνθρακα [69]. Σκληροί δίσκοι αποθήκευσης δεδομένων χωρητικότητας της τάξης των gigabyte έχουν κατασκευαστεί εκμεταλλευόμενοι την ενισχυμένη αντίσταση των νανοσωματιδίων σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Giant Magneto-Resistance) [69]. Αντικείμενα επονομαζόμενα ως Quantum dots χρησιμοποιούνται εκτός των άλλων και στην δημιουργία ακτίνων laser πολύ καλής ποιότητας [69]. Οθόνες χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης έχουν επίσης κατασκευαστεί με χρήση νανο-σωλήνων άνθρακα. Νέες εφαρμογές αναφέρουν την κατασκευή Quantum computers οι οποίοι θα έχουν την ικανότητα να πραγματοποιούν πολλούς υπολογισμούς ταυτόχρονα [83].

### 3.6.3 *Περιβάλλον*

Η χρήση των νανοσωματιδίων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές προσφέρει πλήθος πλεονεκτημάτων όπως:

*Μείωση των παραπροϊόντων*, π.χ κατά τη σύνθεση οξειδίου του προπυλενίου το οποίο χρησιμοποιείται στη σύνθεση πλαστικών με χρήση καταλύτη αποτελούμενου από νανο-συμπλέγματα αργύρου [84],

*Παραγωγή ενέργειας με χαμηλό κόστος*, με κατασκευή ηλιακών κυψελών αποτελούμενων από πολυμερείς μήτρες στις οποίες έχουν πακτωθεί νανο-καλώδια πυριτίου [85],

*Αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ανεμογεννήτριες*, με κατασκευή των πτερυγίων από νανο-σωλήνες άνθρακα

*Καθαρισμός επιφανειακών υδάτων που έχουν μολυνθεί από οργανικούς διαλύτες*, με προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου επί τόπου χωρίς να απαιτείται η άντληση του νερού [86],

*Δέσμευση του CO<sub>2</sub> που εκλύεται από τις καμινάδες μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας*, με τοποθέτηση στις καμινάδες νανοδομημένων μεμβρανών κατασκευασμένων για παράδειγμα [87] από poly(amide-b-ethylene oxide) με πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG),

*Δέσμευση των H<sub>2</sub>C, NO<sub>x</sub> και CO* που εκλύονται κατά την καύση της βενζίνης, από υπόστρωμα καταλύτη στο οποίο βρίσκονται σε διασπορά νανοσωματίδια πλατίνας. Η χρήση των νανοσωματιδίων προσφέρει την καλή *απόδοση του καταλύτη σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000°C)* [79].

*Δέσμευση των πτητικών οργανικών ουσιών (VOC) από τον αέρα*, με χρήση καταλύτη από οξείδιο του μαγγανίου στο οποίο έχουν πακτωθεί νανοσωματίδια

χρυσού, ο οποίος έχει την ικανότητα να αποδομεί τα VOCs σε θερμοκρασία δωματίου [88],

*Αποθήκευση υδρογόνου σε κυψέλες*, για χρήση σε αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο [89].

### 3.6.4 Τεχνολογία Διαστήματος

Οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην επιστήμη του διαστήματος. Στα διαστημόπλοια χρησιμοποιούνται υλικά από νανοσωλήνες άνθρακα προκειμένου να μειωθεί το βάρος τους και επομένως και η απαιτούμενη ποσότητα καυσίμου, αλλά και για να διατηρήσουν ή ακόμα και να αυξήσουν τη δομική αντοχή τους. Μελετάται επίσης η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα για την κατασκευή του απαραίτητου καλωδίου για διαστημικό ανελκυστήρα, μειώνοντας το κόστος αποστολής συσκευών σε τροχιά γύρω από τη γη. Μελετάται επίσης η χρήση τους στην κατασκευή ελαφρών ηλιακών ιστίων τα οποία θα χρησιμοποιούν την ηλιακή ενέργεια που ανακλάται από κελιά -καθρέφτες, προκειμένου να προωθούν τα διαστημόπλοια, καταργώντας έτσι την ανατροφοδότησή τους σε τροχιά στην περίπτωση διαπλανητικών αποστολών [www.understandingnano.com].

### 3.6.5 Διατροφή

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται εφαρμογές όπως η εισαγωγή νανοσωματιδίων αργύρου σε πλαστικές συσκευασίες με στόχο την καταστροφή των βακτηριδίων που πιθανώς να έχουν αναπτυχθεί κατά την αποθήκευση άλλου τροφίμου στην ίδια συσκευασία [90]. Ερευνητές μελετούν την αποθήκευση θρεπτικών συστατικών σε νανοκάψουλες και την απελευθέρωσή τους στον οργανισμό όταν ανιχνευτεί από νανο-αισθητήρες η έλλειψή τους [www.understandingnano.com].

### 3.6.6 Αισθητήρες

Νανοσωλήνες άνθρακα, νανο-καλώδια κατασκευασμένα από οξείδιο του ψευδαργύρου ή νανοσωματίδια παλλαδίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αισθητήρων ευαίσθητων ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις χημικών αερίων, καθώς μεταβάλλονται συγκεκριμένα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους, όπως π.χ η αντίσταση, κατά τη ρόφηση ακόμα και ενός μορίου τέτοιων αερίων [91].

## 3.7 Πλεονεκτήματα από τη χρήση νάνο-σωματιδίων- Συμπεράσματα

Οι διεργασίες παραγωγής νάνο-σωματιδίων, νάνο-κρυστάλλων και νάνο-επιπέδων σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνεται πλήρης εκμετάλλευση των ακόλουθων:

*Νέες φυσικές, χημικές ή βιολογικές ιδιότητες προκαλούνται από την κλίμακα της διάστασης.* Μικρότερο μέγεθος σωματιδίων προκαλεί μεταξύ άλλων μεγαλύτερο εμβαδόν διεπιφάνειας, αυξημένο αριθμό μορίων στις διεπιφάνειες των σωματιδίων, ηλεκτρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε κβαντικό επίπεδο και αυξημένη επιφανειακή τάση.

*Εμφάνιση νέων φαινομένων λόγω της μείωσης του μεγέθους σε σημείο όπου το μήκος αλληλεπίδρασης των φυσικών, χημικών και βιολογικών φαινομένων (π.χ. τα μήκη κύματος της μαγνητικής ακτινοβολίας, της ακτινοβολίας λέιζερ, της ακτινοβολίας φωτονίου και της θερμικής ακτινοβολίας) γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθος του σωματιδίου, του κρυστάλλου ή του αντίστοιχου μικρο-δομημένου κόκκου.* Παραδείγματα, αποτελούν οι ασυνήθιστες

οπτικοηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες των νάνο-δομημένων υλικών, οι αλλαγές στο χρώμα εναιωρημάτων με το μέγεθος των σωματιδίων, κ.α.

*Δημιουργία νέων ατομικών, μοριακών και μάκρο-μοριακών δομών για υλικά με χρήση διαφόρων τεχνικών: χημικών (τριοδιάστατες μάκρο-μοριακές δομές, χημική αυτοσυναρμολόγηση), νάνο-κατασκευών (δημιουργία νάνο-δομών σε επιφάνειες, χειρισμός τριοδιάστατων δομών), ή βιοτεχνολογίας (βιο-επικάλυψη, τριοδιάστατη μοριακή αναδίπλωση) [70].*

Η νάνο-τεχνολογία θεωρείται ότι αποτελεί μια από τις τεχνολογίες-κλειδιά του εικοστού αιώνα, με την οικονομική της σημασία να αυξάνεται ραγδαία. Η σπουδαιότητά της έγκειται στην παραγωγή νάνο-σωματιδίων με αυξημένο λόγο επιφάνειας/όγκου η οποία προκαλεί νέα κβαντικά φαινόμενα καθώς και αλλαγές στις φυσικές τους ιδιότητες.

Νάνο-δομημένα σωματίδια, φιλμ και επικαλύψεις μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους (σύνθεση στην υγρή/αέρια/στερεή φάση, υδροθερμική σύνθεση), με την ικανότητα διαχείρισης των ατόμων και των μορίων στη υγρή φάση να αποτελεί ισχυρό πλεονέκτημα.

Στο ακόλουθο Κεφάλαιο 4 περιγράφονται οι μέθοδοι ανάλυσης των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.





# Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι ανάλυσης νανοσωματιδίων

## Εισαγωγή

Η συνεχής αναζήτηση για νέες εφαρμογές νανοδομημένων συστημάτων αποτελεί σήμερα κυρίαρχο πεδίο έρευνας της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών. Προκειμένου να αποκαλυφθούν πλήρως οι δυνατότητες που παρέχουν τέτοια συστήματα είναι πολύ σημαντικό, εκτός από το να αναπτυχθούν νέες μέθοδοι χειρισμού και παραγωγής νάνο- υλικών, να επεκταθούν ταυτόχρονα οι ήδη χρησιμοποιούμενες μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών στον χαρακτηρισμό της ύλης σε μικρότερη κλίμακα.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των στερεών που συντέθηκαν η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (φασματομετρική), η θερμοβαρτομετρική ανάλυση (θερμική), η μέτρηση τη ειδικής επιφάνειας με ρόφηση αζώτου, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) και η μελέτη της τοπογραφίας των δειγμάτων με Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS), οι βασικές αρχές των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

### 4.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ

#### 4.1.1 Βασικές αρχές

Η περιθλασιμερία ακτίνων Χ αποτελεί ένα βασικό ερευνητικό εργαλείο το οποίο παρέχει σημαντικές πληροφορίες για ένα στερεό οι οποίες δεν μπορούν να προκύψουν με άλλες μεθόδους. Το φαινόμενο της περιθλασης των ακτίνων Χ κατά την πρόσπευσή τους σε ένα κρυσταλλικό υλικό, είναι αποτέλεσμα μιας διαδικασίας «διασποράς» των ηλεκτρονίων από τα άτομα χωρίς να αλλάζει το μήκος κύματος της ακτίνας. Η διασπορά των ηλεκτρονίων δημιουργεί μια ακτίνα μόνο στην περίπτωση που ικανοποιούνται συγκεκριμένες γεωμετρικές συνθήκες, οι οποίες εκφράζονται από το νόμο του Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

4.1

όπου,  $n$  είναι ακέραιος αριθμός που εκφράζει την τάξη περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,  $d$  η απόσταση μεταξύ διαδοχικών ατομικών επιπέδων στον

κρύσταλλο, και  $\theta$  η γωνία μεταξύ της ανακλώμενης ακτίνας και του κρυσταλλογραφικού επιπέδου στο οποίο προσπίπτει η ακτίνα X.

Με το τρόπο αυτό παράγεται ένα αποτύπωμα της περίθλασης των ακτίνων X για κάθε κρύσταλλο, το οποίο αποτελεί βασική φυσική ιδιότητα του κάθε συστατικού. Το αποτύπωμα αυτό χρησιμοποιείται για την ταχεία ταυτοποίηση του συστατικού καθώς και για την πλήρη διασαφήνση της δομής του, ενώ η ανάλυση των θέσεων όπου παρουσιάζονται τα φαινόμενα περίθλασης οδηγεί αυτόματα στη γνώση του μεγέθους, του σχήματος και του προσανατολισμού του δομικού κυττάρου του [92].

#### 4.1.2 Επεξεργασία δεδομένων περίθλασης ακτίνων X από σκόρες

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από την περίθλαση ακτίνων X από σκόρες, δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την απόσταση  $d$  μεταξύ διαδοχικών ατομικών επιπέδων στον κρύσταλλο, τους δείκτες Miller, τις διαστάσεις του μοναδιαίου δομικού κύτταρου και του γεωμετρικού πλέγματος, καθώς και την ένταση των ανακλάσεων. Μια σημαντική πληροφορία που προκύπτει από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X κρυσταλλικών κόνεων είναι και ο υπολογισμός του κρυσταλλικού μεγέθους από το εύρος των κορυφών που σχηματίζονται στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση Scherrer

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad 4.2$$

όπου,  $D$  είναι η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών της σκόνης σε  $\text{\AA}$ ,  $K$  είναι μια σταθερά σχεδόν ίση με τη μονάδα η τιμή της οποίας σχετίζεται τόσο με το σχήμα των κρυστάλλων όσο και με τον τρόπο που ορίζονται τα  $\beta$  και  $D$  (ισούται με 0.9 όταν το  $\beta_{1/2}$  χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς),  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται σε  $\text{\AA}$ ,  $\beta_{1/2}$  είναι το πλάτος της αντίστοιχης κορυφής στο μέσο της (FWHM) και  $\theta$  είναι η γωνία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής. Για τους υπολογισμούς, η παραπάνω σχέση 4.2 πολλαπλασιάζεται με 57.3 ( $180/\pi$ ) προκειμένου να γίνει μετατροπή του  $\beta_{1/2}$  από μοίρες σε μονάδες μήκους [92].

Κατά τη μέτρηση του FWHM θα πρέπει να λαμβάνεται υπ'όψη και η συνεισφορά του οργάνου. Προκειμένου η συνεισφορά αυτή να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη και να επιτευχθούν ακριβείς μετρήσεις, είναι σημαντικό κατά τις μετρήσεις να χρησιμοποιείται γωνιόμετρο Geiger-counter το οποίο μπορεί να περιέχει και φίλτρο Ross, ή μια κάμερα εστίασης εφοδιασμένη με μονοχρωμάτορα. Όσον αφορά στο μετρητή διάθλασης, σε αυτόν θα πρέπει να χρησιμοποιείται στενή σχισμή μπροστά από το μετρητή [92].

Η Σχέση 4.2 μπορεί σε εφαρμοστεί σε κρυστάλλους μεγέθους 10-1000 $\text{\AA}$  (1-100nm), ενώ έχει εφαρμοστεί ικανοποιητικά [92] για τη μέτρηση της διαμέτρου των κρυσταλλιτών καταλύτη από νικέλιο με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 150 $\text{\AA}$ . Το αποτύπωμα της περίθλασης των ακτίνων-X στην περίπτωση αυτή προέκυψε με πολύ μικρή ταχύτητα σάρωσης (1 $^\circ$  ανά λεπτό), ενώ πριν από τη μέτρηση του FWHM το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα εξομαλύνθηκε. Η μετρούμενη μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών με εφαρμογή της Σχέσης 4.2 ήταν της τάξης των 43 $\text{\AA}$ , με ακρίβεια  $\pm 10\%$ .

#### 4.1.3 Χαρακτηρισμός νανο-σωματιδίων με χρήση ακτίνων X

Ένα από πιο βασικά χαρακτηριστικά των νανο-σωματιδίων αποτελεί ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο. Το χαρακτηριστικό αυτό μπορεί να οδηγήσει σε καινούργες και καθόλου αναμενόμενες διευθετήσεις των ατόμων στο χώρο, ενώ

ταυτόχρονα μπορεί να επιφέρει δραματικά αποτελέσματα στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των νανο-σωματιδίων. Έτσι, ο ακριβής προσδιορισμός της δομής των νανοσωματιδίων και της ύπαρξης τοπικών ανωμαλιών αποτελούν θεμελιώδες ζήτημα [93].

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, αποτελεί τη σημαντικότερη τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής των υλικών μεγάλης κλίμακας. Για άλλα συστήματα, όπως για υλικά που παρουσιάζουν διαταραχές στη δομή τους η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ είναι περιορισμένης χρήσης και επομένως άλλες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί όπως η τεχνική EXAFS η οποία εξετάζει επισταμένως το τοπικό περιβάλλον ενός συγκεκριμένου στοιχείου και η τεχνική ελαστικής διασκόρπισης των ακτίνων-Χ μικρής γωνίας (SAXS) η οποία παρέχει άμεση πληροφόρηση σχετικά με το είδος των νανοσωματιδίων ή των μακρομορίων μετρώντας το μέγεθος της μεταβολής της πυκνότητας των ηλεκτρονίων [93].

Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων τους, τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των νανο-σωματιδίων δείχνουν να αντιστοιχούν σε άμορφα υλικά, κάτι που σαφώς δεν ισχύει. Η δυσκολία προσδιορισμού της δομής νανο-σωματιδίων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ οφείλεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά των συστημάτων αυτών: το μικρό μέγεθος των δομικών περιοχών που χαρακτηρίζουν το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα και την ύπαρξη εξαιρετικά συμμετρικών αλλά μη κρυσταλλικών δομών [93].

Νανοσωματίδια αποτελούμενα από μοναδιαίους κρυστάλλους παρουσιάζουν χαρακτηριστικά στο κρυσταλλογραφικό τους διάγραμμα τα οποία είναι άμεσα εξαρτώμενα από το μέγεθός τους και περιλαμβάνουν μικρές μετακινήσεις στη θέση των κορυφών Bragg καθώς και μη ομαλά ύψη και εύρη κορυφών. Επιπλέον, η συνήθης αντίληψη μιας και μόνο κορυφής χάνει τη σημασία της στην περίπτωση της περίθλασης από τόσο μικρά σωματίδια καθώς υπάρχει μεγάλη πιθανότητα επικάλυψης κορυφών. Ο σαφής χαρακτηρισμός μιας φάσης από ένα τέτοιο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα κρύβει επομένως κάποιες δυσκολίες, όπως:

- όλες οι κορυφές που σχετίζονται με μια συγκεκριμένη δομή δεν μπορούν να εμφανιστούν στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα νανοσωματιδίων,
- οι κορυφές που εμφανίζονται είναι δυνατό να παρουσιάζουν μέγιστο σε άλλη θέση από την αναμενόμενη (αυτή που δίνει η αντίστοιχη φάση σε υλικό μεγαλύτερων διαστάσεων)
- το σχήμα, η ένταση και το εύρος των κορυφών πιθανώς να διαφέρουν από αυτά που θα προέκυπταν αν το υλικό δεν αποτελούνταν από νανοσωματίδια,
- μεταξύ των κορυφών η ένταση συνήθως δεν είναι μηδενική.

Τέλος, κατά την κρυσταλλογραφική ανάλυση ενός νανο-υλικού θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ελάττωση ανεπιθύμητων πηγών περίθλασης, όπως διασπορά των ακτίνων στο περιβάλλον του θαλάμου και περίθλαση από τον υποδοχέα. Επίσης, απαιτείται χαμηλή γωνιακή ανάλυση στον ανιχνευτή και ευρεία γωνία συλλογής προκειμένου να αυξηθεί η ένταση και να μειωθεί η στατιστική αβεβαιότητα [93].

## 4.2 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

### 4.2.1 Θερμοβαρτομετρική ανάλυση

Η θερμοβαρτομετρική μέθοδος ανάλυσης (T.G.A.) βασίζεται στη μεταβολή βάρους που υφίσταται ένα υλικό ως αποτέλεσμα της θερμικής του διάσπασης και του μετασχηματισμού φάσης κατά την πύρωσή του. Από την απώλεια βάρους του

δείγματος και τη θερμοκρασία στην οποία αυτή επιτελείται, προσδιορίζονται ποιοτικά και υπολογίζονται ποσοστικά οι στερεές φάσεις που προέρχονται από αυτό [94].

#### 4.2.2 Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Η διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.) είναι μια τεχνική καταγραφής της διαφοράς της θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς καθώς αυτά υποβάλλονται σε πανομοιότυπες συνθήκες μεταβολής της θερμοκρασίας σε ένα περιβάλλον που θερμαίνεται ή ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό. Αλλαγές στη δομή των υλικών όπως τήξη, μετάβαση σε κρυσταλλική δομή, υαλώδης μετάπτωση και σχηματισμός κρυστάλλων, αντιδράσεις στη στερεή φάση κ.α., καταγράφονται στην διαφορική θερμική καμπύλη ή καμπύλη DTA ως ενδόθερμα ή εξώθερμα φαινόμενα [94].

Σήμερα υπάρχουν όργανα, όπου η θερμοβαρυτομετρική και η διαφορική θερμική ανάλυση γίνονται ταυτόχρονα [94].

### 4.3 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

#### 4.3.1 Βασικές αρχές

Όταν ένα στερεό εκτίθεται σε αέριο σε περιορισμένο χώρο και υπό συγκεκριμένη πίεση, το στερεό αρχίζει να προσροφά το αέριο με αποτέλεσμα να αυξάνεται το βάρος του και ταυτόχρονα να μειώνεται η πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η πίεση σταθεροποιείται στην τιμή  $p$  και το βάρος του στερεού σταματά να αυξάνεται. Η ποσότητα του αερίου που ροφήθηκε από το στερεό με τον τρόπο αυτό μπορεί να υπολογιστεί από τη μείωση της πίεσης με εφαρμογή των νόμων των αερίων, δεδομένου ότι ο όγκος τόσο του κλειστού δοχείου όσο και του στερεού είναι γνωστοί. Σε ένα τέτοιο πείραμα, το υλικό που στην αέρια φάση μπορεί να προσροφηθεί στο στερεό ονομάζεται «προσροφών» (adsorptive), ενώ το κλάσμα του που πραγματικά προσροφήθηκε από το στερεό, ορίζεται ως «προσροφούμενο» (adsorbate). Τέλος, το στερεό ονομάζεται «ροφητής» (adsorbent). Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα λόγω των δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στο στερεό και στα μόρια του αερίου. Οι δυνάμεις αυτές μπορεί να είναι είτε φυσικές είτε χημικές, προκαλώντας αντίστοιχα την φυσική ρόφηση του αερίου από το στερεό ή τη χημορόφηση του. Οι φυσικές δυνάμεις που ασκούνται κατά τη φυσική ρόφηση είναι παρόμοιες με τις δυνάμεις “van der Waals” που ασκούνται κατά τη συμπύκνωση του ατμού σε υγρό, και για το λόγο αυτό η φυσική ρόφηση ονομάζεται και ρόφηση “van der Waals” [95].

Η ποσότητα του αερίου που ροφάται σε ένα στερεό είναι ανάλογη με τη μάζα  $m$  του στερεού ενώ εξαρτάται και από τη θερμοκρασία  $T$ , την πίεση  $p$  του ατμού και τη φύση τόσο του στερεού όσο και του αερίου. Αν ονομάσουμε  $n$  την ποσότητα του αερίου που προσροφήθηκε σε mol ανά γραμμάριο στερεού, τότε

$$n = f(p, T, \text{αέριο}, \text{στερεό}) \quad 4.3$$

Για συγκεκριμένο αέριο που προσροφήθηκε σε συγκεκριμένο στερεό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η προηγούμενη σχέση 4.3 απλοποιείται στην ακόλουθη

$$n = f(p)_{T, \text{αέριο}, \text{στερεό}} \quad 4.4$$

Σε περίπτωση που η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, τότε η ακόλουθη σχέση

$$n = f(p/p^0)_{T, \text{αέριο, στερεό}}$$

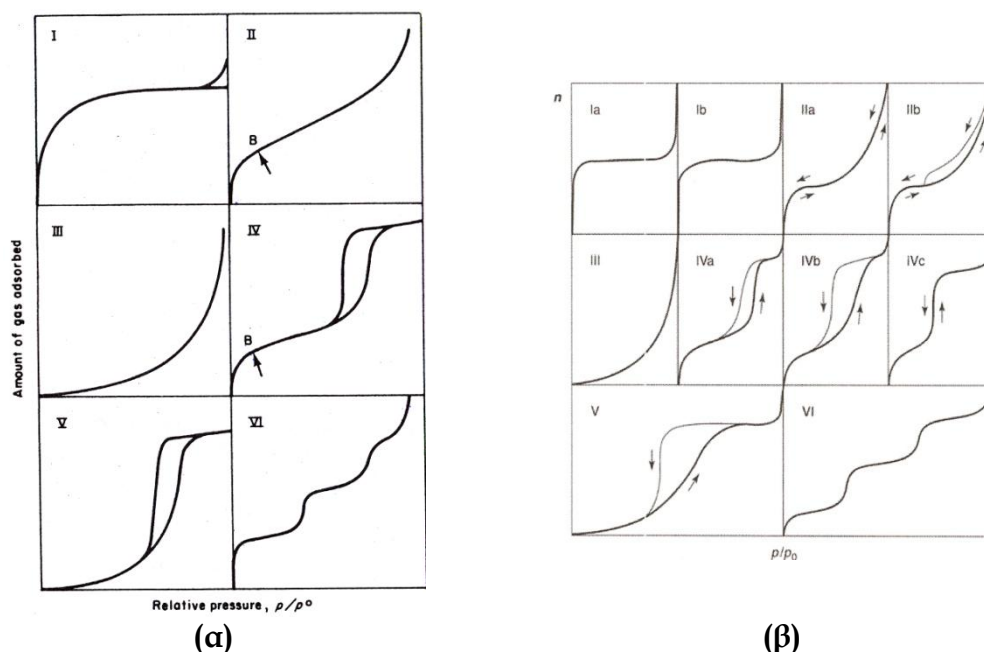
4.5

είναι περισσότερο χρήσιμη, καθώς η τιμή  $p^0$  αντιστοιχεί στην τάση ατμών του προσροφώντος αερίου.

Οι εξισώσεις 4.3 και 4.5 αποτελούν εκφράσεις της ισόθερμης ρόφησης, δηλαδή τη σχέση, σε σταθερή θερμοκρασία, μεταξύ της ποσότητας του αερίου που ροφάται και της πίεσης ή της σχετικής πίεσης, αντίστοιχα [95].

Σε σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται πλήθος ισόθερμων ρόφησης, οι οποίες κατατάσσονται σε πέντε γενικές κατηγορίες. Οι κατηγορίες αυτές, I έως V προτάθηκαν αρχικά [96] από τους Brunauer, Emmet & Teller και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1α. Ισόθερμες Τύπου VI έχουν επίσης παρατηρηθεί, αν και σπάνια. Τα βασικά χαρακτηριστικά των ισόθερμων αυτών παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους. Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, οι ισόθερμες Τύπου IV και V παρουσιάζουν ένα βρόχο υστέρησης του οποίου το χαμηλότερο κομμάτι αντιστοιχεί στη σταδιακή προσθήκη αερίου στο σύστημα και το ψηλότερο κομμάτι στη σταδιακή απόρριψή του. Βρόχοι υστέρησης μπορούν να παρουσιάσουν ακόμα και στις ισόθερμες των άλλων τύπων.

Οι F. Rouquerol et al (2002), [97], έχουν προτείνει υποπεριπτώσεις των ισόθερμων Τύπου I, II, IV στην περίπτωση της φυσικής ρόφησης (Σχήμα 4.1β). Οι ισόθερμες αυτές αντιστοιχούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς ρόφησης. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν πολλές περιπτώσεις ισόθερμων που δεν είναι εύκολο να αντιστοιχιστούν σε ένα συγκεκριμένο Τύπο ή που δεν ταιριάζουν με κανένα από τους προαναφερθέντες Τύπους ισόθερμων.



**Σχήμα 4.1.** Ισόθερμες ρόφησης (α) κατά Brunauer, Emmet και Teller [από 95] και (β) κατά F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing [από 97]

### 4.3.2 Πορώδη και μη πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια

Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι ιδιότητές τους να καθορίζονται από την επιφάνειά τους παρά από τον κύριο όγκο του υλικού. Η ειδική επιφάνεια χρησιμοποιείται επομένως ως ένα βασικό στοιχείο για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων [71].

Τα σωματίδια μιας λεπτομερούς πούδρας *-πρωταρχικά σωματίδια-* δημιουργούν συσσωματώματα υπό την επίδραση επιφανειακών τάσεων, σχηματίζοντας τα *δευτερεύοντα σωματίδια*. Τα κενά μεταξύ των πρωταρχικών σωματιδίων μέσα στα δευτερεύοντα καθώς και μεταξύ γειτονικών δευτερευόντων σωματιδίων δημιουργούν ένα σύστημα πόρων στο οποίο ο κάθε πόρος συσχετίζεται με το σχήμα και το μέγεθος των πρωταρχικών ή δευτερευόντων σωματιδίων, αντίστοιχα. Παρόλο που όλα τα σχήματα πρωταρχικών σωματιδίων είναι πιθανά, δύο είναι αυτά που εμφανίζονται πιο συχνά στην πράξη: η σφαίρα και ο δίσκος. Για παράδειγμα, τα πρωταρχικά σωματίδια της γέλης οξειδίου του πυριτίου (silica gel) είναι ομοιόμορφα και σφαιρικά, ενώ του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου και της γέλης αλούμινας αποτελούνται από σωματίδια σχήματος δίσκου. Τα τοιχώματα των πόρων θα αποτελούνται επομένως στην πρώτη περίπτωση από τα τοιχώματα των σφαιρικών σωματιδίων (Σχήμα 4.2α) ενώ στη δεύτερη θα είναι επίπεδα (Σχήμα 4.2β). Βέβαια, το ακριβές σχήμα των πόρων σε κάθε περίπτωση θα εξαρτάται από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και τον τρόπο που αυτά στοιβάζονται. Στην περίπτωση που τα σωματίδια έχουν σχήμα δίσκων, τείνουν να εμφανίζονται πόροι σφηνοειδούς σχήματος, και όταν οι συνθήκες το ευνοούν, είναι δυνατό να δημιουργηθούν σχισμές σχεδόν ή απολύτως παράλληλες μεταξύ τους (Σχήμα 4.2β).



**Σχήμα 4.2.** Πόροι που δημιουργούνται από συσσωματώματα (α) σφαιρικών σωματιδίων και (β) σωματιδίων σχήματος πλακιδίου [από 95]

#### 4.3.3 Εξωτερική και Εσωτερική επιφάνεια

Όταν μελετώνται οι επιφανειακές ιδιότητες στερεών μεγάλης ειδικής επιφάνειας, είναι εύκολος ο διαχωρισμός μεταξύ εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας. Σε πολλές περιπτώσεις όμως ο διαχωρισμός μεταξύ εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας δεν είναι τόσο προφανής, καθώς οι ίδιες οι επιφάνειες των πρωταρχικών σωματιδίων παρουσιάζουν ατέλειες όπως ρωγμές και σπασίματα. Οι ατέλειες εκείνες που διαπερνούν βαθειά στο εσωτερικό συνεισφέρουν στη εσωτερική επιφάνεια ενώ οι ρηχές ρωγμές και τα κοιλώματα συμμετέχουν στη εξωτερική επιφάνεια [95].

Ο διαχωρισμός μεταξύ της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας είναι συνήθως αυθαίρετος, αλλά παραμένει χρήσιμος στην πράξη. Μεγάλο εύρος πορώδων στερεών έχουν πολύ μεγαλύτερη εσωτερική από ότι εξωτερική επιφάνεια, με αποτέλεσμα η συνολική επιφάνεια του στερεού να είναι κυρίως εσωτερική. Τέτοια πορώδη υλικά είναι αυτά στα οποία τόσο το πορώδες όσο και η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια είναι αποτέλεσμα της απομάκρυνσης μέρους του μητρικού υλικού. Θα πρέπει βέβαια να τονιστεί ότι ο όρος *εσωτερική επιφάνεια* περιορίζεται κατά τη χρήση του μόνο σε εκείνες τις κοιλότητες οι οποίες παρουσιάζουν ένα άνοιγμα στο εξωτερικό των κόκκων, δηλαδή δεν εμπεριέχει και τα τοιχώματα των κλειστών πόρων [95].

#### 4.3.4 Μικροπόροι, Μεσοπόροι και Μακροπόροι

Στα στερεά υλικά εμφανίζονται διάφορα συστήματα πόρων, ενώ μέσα στο ίδιο υλικό είναι δυνατό να υπάρχει ποικιλία σχημάτων και μεγεθών πόρων. Το εύρος των πόρων  $w$ , το οποίο μπορεί να αναφέρεται στη διάμετρο κυλινδρικών πόρων ή στην απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων για σχιστούς πόρους, είναι ένα χαρακτηριστικό

ιδιαίτερης σημασίας, καθώς αποτελεί κριτήριο για την ταξινόμηση των πόρων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1.** Ταξινόμηση των πόρων σύμφωνα με το πλάτος  $w$

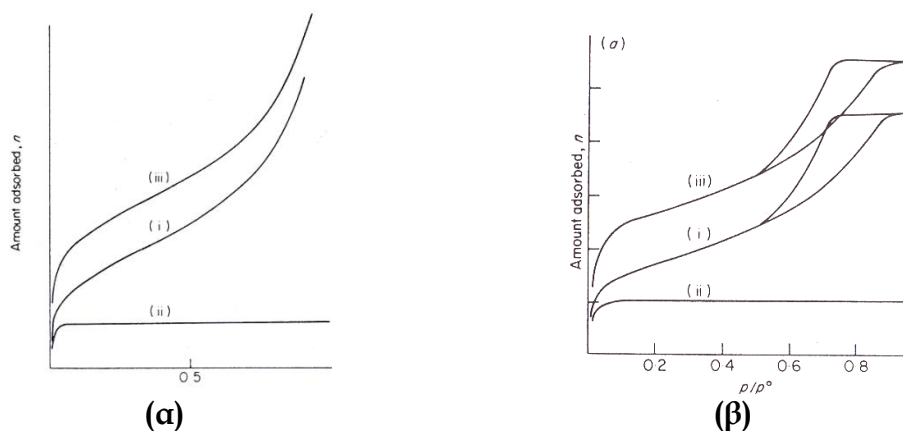
	<b>Εύρος πόρων</b>
Μικροπόροι	Μικρότερο από $\sim 20 \text{ \AA}$ ( $2\text{nm}$ )
Μεσοπόροι	Μεταξύ $\sim 20 \text{ \AA}$ και $\sim 500 \text{ \AA}$ ( $50\text{nm}$ )
Μακροπόροι	Μεγαλύτεροι από $\sim 500 \text{ \AA}$ ( $50\text{nm}$ )

Η ταξινόμηση αυτή προτάθηκε από τον Dubinin το 1960 και υιοθετήθηκε επίσημα από την Παγκόσμια Ένωση Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) το 1972 [95], ενώ βασίστηκε στα χαρακτηριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη ρόφηση σε κάθε κατηγορία μεγεθών. Πιο συγκεκριμένα στους μικροπόρους, το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτό που επικρατεί σε μεγαλύτερα μεγέθη λόγω της εγγύτητας των τοιχωμάτων των πόρων, με αποτέλεσμα το ποσό του αερίου που προσροφάται σε δεδομένη σχετική πίεση να είναι αντίστοιχα αυξημένο. Η ύπαρξη μεσοπόρων, συνοδεύεται από το χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης λόγω τριχοειδούς συμπύκνωσης. Τέλος, στην περιοχή του μακροπορώδους οι πόροι είναι τόσο ευρείς ώστε είναι ουσιαστικά δύσκολος ο λεπτομερής σχεδιασμός της ισόθερμης καθώς οι σχετικές πιέσεις είναι πολύ κοντά στη μονάδα [95].

#### 4.3.5 Εφαρμογή των μεθόδων προσρόφησης

Η προσρόφηση ενός αερίου σε ένα στερεό χρησιμοποιείται προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για το στερεό, όπως η ειδική του επιφάνεια και η δομή των πόρων του. Πρακτικά λίγα αέρια είναι κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθούν ως προσροφόντα, με το άζωτο να χρησιμοποιείται πιο συχνά από όλα [95, 98]. Κατά τη ρόφηση αζώτου από ένα στερεό σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία βρασμού του αζώτου ( $77\text{K}$ ) προκύπτουν ισόθερμες ρόφησης οι οποίες, όπως προαναφέρθηκε, κατατάσσονται σε 5 γενικές κατηγορίες (I-IV), που περιγράφονται στη συνέχεια.

Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η κατάταξη μιας ισόθερμης ρόφησης σε μια κατηγορία δεν είναι αμφιμονοσήμαντη. Έτσι, μια ισόθερμη ρόφησης αζώτου που αντιστοιχεί σε ισόθερμη Τύπου II (μη πορώδη υλικά, Σχήμα 4.3α) ή Τύπου IV (υλικά με μέσο-πορώδες, Σχήμα 4.3β) δε σημαίνει ότι δεν περιέχει και μικροπόρους.



**Σχήμα 4.3.** Ισόθερμες ρόφησης (α) για σκόνη (i) αποτελούμενη από μη πορώδη σωματίδια, (ii) αποτελούμενη αποκλειστικά από μικροπόρους, (iii) της ίδιας εξωτερικής επιφάνειας με την (i) αλλά αποτελούμενη από μικρο-πορώδη σωματίδια, και (β) στερεού (i) αποτελούμενο από μεσοπορώδεις κόκκους, (ii) που είναι αποκλειστικά μικροπορώδες, (iii) κοκκώδες στερεό με το ίδιο μεσο-πορώδες σύστημα με το (i) που περιέχει όμως και μικροπόρους [από 95]

Καθώς τα ενεργά στερεά χρησιμοποιούνται ευρέως ως ροφητές αερίων, ο προσδιορισμός της ειδικής τους επιφάνειας είναι η σημαντικότερη παράμετρος για το χαρακτηρισμό της ροφητικής τους συμπεριφοράς σε χαμηλές και μέσες σχετικές πιέσεις. Μάλιστα, η συντριπτική πλειοψηφία των καταλυτών είναι στερεά με αρκετά υψηλή ειδική επιφάνεια. Στους καταλύτες βέβαια σημαντικό ρόλο παίζει και η κατανομή των πόρων τους, καθώς αυτή καθορίζει την ευκολία μεταφοράς των μορίων του προσροφώντος αερίου από το εξωτερικό των κόκκων του στερεού στο εσωτερικό τους [95].

#### 4.3.6 Ισόθερμες ρόφησης

**Ισόθερμη Τύπου I.** Η ισόθερμη Τύπου I (ή ισόθερμη Langmuir) είναι κοίλη προς τον άξονα  $p/p^0$  ενώ χαρακτηρίζεται από ένα κομμάτι το οποίο είναι σχεδόν ή τελείως οριζόντιο και το οποίο είτε σταματά απότομα καθώς η σχετική πίεση πλησιάζει τη μονάδα ή παρουσιάζει μια «ουρά» καθώς προσεγγίζεται η πίεση κορεσμού (Σχήμα 4.1α). Οι ισόθερμες Τύπου I δίνονται από μικροπορώδη στερεά με σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια, όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας, silica gel και τα μοριακά κόσκινα [95,98]. Η οριακή ποσότητα που προσροφάται εξαρτάται περισσότερο από τον προσβάσιμο όγκο των μικροπόρων και λιγότερο από την εσωτερική επιφάνεια. Μετά την πλήρωση των μικροπόρων με μόρια του αερίου μένει λίγη ή καθόλου εξωτερική επιφάνεια για επιπλέον ρόφηση [95].

**Ισόθερμη Τύπου II.** Η φυσική ρόφηση αερίων από μη πορώδη υλικά, αποτελεί την πλειοψηφία των περιπτώσεων και δίνει ισόθερμες Τύπου II (Σχήμα 4.1) οι οποίες είναι αντιστρεπτές. Από τέτοιου τύπου ισόθερμες, που αντιστοιχούν στη ρόφηση συγκεκριμένου αερίου σε ένα συγκεκριμένο στερεό, είναι δυνατό να προκύψει η τιμή της μονοστρωματικής δυναμικότητας του στερεού, από την οποία μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια του στερεού. Ως μονοστρωματική χωρητικότητα ( $n_m$ ) ορίζεται η ποσότητα του προσροφώντος αερίου που μπορεί να διευθετηθεί σε ένα πλήρως συμπληρωμένο μονό στρώμα μορίων στην επιφάνεια της μονάδας μάζας (1 γραμμάριο) του στερεού [95,98].

Προκειμένου από τη μονοστρωματική χωρητικότητα που παρέχεται από μια ισόθερμη να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια, χρειάζεται να γίνει μια επεξεργασία της ισόθερμης (Τύπου II) σε ποσοτικοποιημένους όρους. Η πιο γνωστή θεωρία που έχει αναπτυχθεί μέχρι σήμερα για το σκοπό αυτό και ίσως η πιο χρήσιμη για τον καθορισμό της ειδικής επιφάνειας, είναι η θεωρία που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller (BET) το 1938 [96] και αποτελεί μια υπέρ-απλούστευση της εξίσωσης Langmuir για πολυστρωματική ρόφηση.

Αξίζει να αναφερθεί ότι πολλά υλικά τα οποία περιέχουν πόρους που μοιάζουν με σχισμές ή συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων δίνουν ισόθερμες ψευδο-Τύπου II. Τέτοιοι ροφητές δίνουν ισόθερμες που δεν είναι πλήρως αντιστρεπτές: η ισόθερμη ρόφησης έχει μορφή που μοιάζει αρκετά με τις κανονικές ισόθερμες Τύπου II, αλλά η ισόθερμη εκρόφησης ακολουθεί διαφορετικό δρόμο δημιουργώντας υστέρηση, η οποία συνήθως περιορίζεται στην περιοχή πολυστρωματικής ρόφησης [99].

**Ισόθερμη Τύπου III.** Η ισόθερμη Τύπου III (Σχήμα 4.1) είναι κοίλη προς τον άξονα που αντιστοιχεί στον όγκο του αερίου που προσροφάται (άξονας  $y$ ) σε όλη την κλίμακα και επομένως δεν διακρίνονται σημεία καμψής. Οι ισόθερμες του τύπου αυτού χαρακτηρίζονται κυρίως από θερμότητες ρόφησης που είναι μικρότερες από τη θερμότητα υγροποίησης της προς ρόφηση ουσίας. Καθώς η προσρόφηση προχωρεί, η επιπρόσθετη προσρόφηση διευκολύνεται γιατί η αλληλεπίδραση της



προς ρόφηση ουσίας με το ήδη ροφημένο στρώμα είναι μεγαλύτερη από την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του ροφητή. Έτσι, είναι δυνατόν να ξεκινάει πολυστρωματική ρόφηση, χωρίς να έχει ολοκληρωθεί η μονοστρωματική. Επομένως, ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET, η οποία προϋποθέτει την ολοκλήρωση της μονοστρωματικής επικάλυψης, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ισόθερμες Τύπου III. Τέτοιες ισόθερμες δίνονται από μη πορώδη ή μακρο-πορώδη υλικά [95,98].

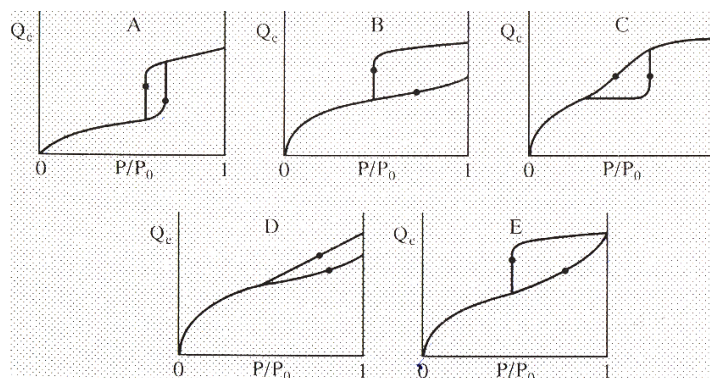
**Ισόθερμη Τύπου IV.** Οι ισόθερμες Τύπου IV λαμβάνονται από πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς ροφητές [98]. Στην περιοχή χαμηλών πιέσεων, η ισόθερμη αυτού του τύπου μοιάζει με την αντίστοιχη ισόθερμη Τύπου II, όμως για μια συγκεκριμένη τιμή αρχίζει να αποκλίνει ανοδικά μέχρι που στις υψηλότερες πιέσεις η κλίση της μειώνεται (Σχήμα 4.1). Καθώς η πίεση πλησιάζει την τιμή της τάσης ατμών, η ισόθερμη είτε παρουσιάζει μικρή απόκλιση είτε εμφανίζει ένα τελικό ανέβασμα [95].

Οι ισόθερμες Τύπου IV είναι οι πλέον μελετημένες ισόθερμες. Για την ερμηνεία τους έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες με αυτή του Zsigmondy που αναφέρεται στην τριχοειδή συμπύκνωση, να είναι η πιο διαδεδομένη. Το μοντέλο που πρότεινε ο Zsigmondy, το οποίο είναι και σήμερα αποδεκτό σε μεγάλο βαθμό, θεωρεί ότι κατά μήκος του αρχικού κομματιού της ισόθερμης η ρόφηση περιορίζεται σε ένα λεπτό στρώμα στα τοιχώματα των πόρων, στη συνέχεια παρατηρείται τριχοειδής συμπύκνωση στους πιο λεπτούς πόρους και καθώς η πίεση αυξάνεται σταδιακά, όλο και πιο ευρείς πόροι γεμίζουν μέχρι τη στιγμή που η πίεση θα γίνει ίση με την τάση ατμών και το όλο σύστημα θα είναι γεμάτο από το συμπύκνωμα [95]. Το κατώτερο όριο εφαρμογής του μοντέλου είναι περίπου 10Å ενώ το ανώτερο 200Å. Ο ορισμός των μεσοπόρων ως αυτοί που έχουν μέγεθος μεταξύ 20 και 200Å οφείλεται στο γεγονός ότι οι κλασσικές εξισώσεις τριχοειδούς συμπύκνωσης, και κυρίως η εξίσωση Kelvin, εφαρμόζονται σε αυτή την περιοχή. Η υπόθεση της τριχοειδούς συμπύκνωσης αποτελεί επίσης την πιο λογική εξήγηση της αύξησης της ρόφησης παρουσία μεσοπόρων [95].

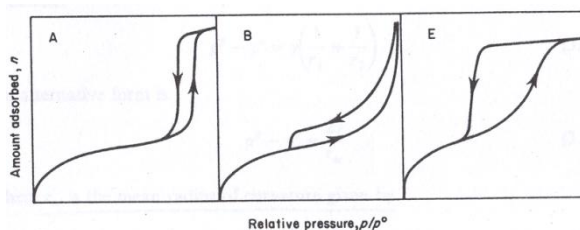
**Βρόχοι υστέρησης.** Ιδιαίτερο γνώρισμα των ισόθερμων Τύπου IV είναι οι βρόχοι υστέρησης με το ακριβές σχήμα τους να ποικίλει από το ένα σύστημα στο άλλο. Μέσα σε κάθε πόρο, τα ροφημένα μόρια του αερίου λειτουργούν ως πυρήνας πάνω στον οποίο μπορεί να λάβει χώρα συμπύκνωση του αερίου για συγκεκριμένη τιμή σχετικής πίεσης. Στην αντίστροφη διαδικασία της εξάτμισης το πρόβλημα της παρουσίας πυρήνων δεν υφίσταται καθώς η υγρή φάση είναι ήδη παρούσα και η εξάτμιση πραγματοποιείται αυθόρμητα μόλις η πίεση είναι αρκετά χαμηλή. Η υστέρηση επομένως προκύπτει καθώς οι διαδικασίες συμπύκνωσης και εξάτμισης δεν είναι ακριβώς η μια αντίστροφη της άλλης [95].

Οι βρόχοι υστέρησης που προκύπτουν κατά την εκρρόφηση αζώτου στους 77K «κλείνουν» πάντα σε μια χαμηλή σχετική πίεση ίση με 0,42 και ποτέ χαμηλότερα. Η σχετική αυτή πίεση καθορίζεται από την αντοχή σε εφελκυσμό της υγρής φάσης που έχει ροφηθεί, ανεξάρτητα από το πόσο μικροί είναι οι πόροι του ροφητή [95]. Η κατηγοριοποίηση των βρόχων υστέρησης έγινε αρχικά από τον de Boer το 1958 και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Η εμπειρία όμως από τότε έδειξε ότι οι βρόχοι που ανήκουν στις ομάδες C και D δεν εμφανίζονται σχεδόν ποτέ, ενώ σε αυτούς που ανήκουν στην ομάδα B το κλείσιμο του βρόχου δε χαρακτηρίζεται ποτέ από το κάθετο τμήμα στην πίεση κορεσμού.

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η αναθεωρημένη κατηγοριοποίηση όπου οι ομάδες C και D έχουν παραληφθεί και η ομάδα B έχει επανασχεδιαστεί για τις υψηλές πιέσεις.



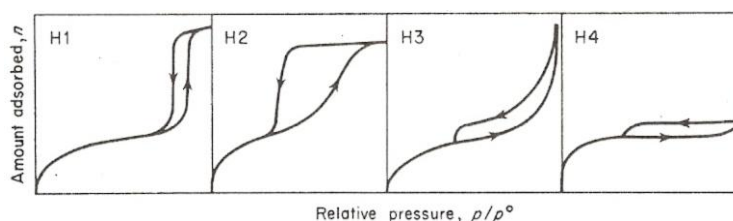
Σχήμα 4.4. Τύποι βρόχων υστέρησης [από 98]



Σχήμα 4.5. Αναθεωρημένοι τύποι βρόχων υστέρησης [από 95]

Κάθε ομάδα βρόχων σχετίζεται με το γενικό σχήμα των πόρων στο στερεό. Συγκεκριμένα η υστέρηση τύπου A σχετίζεται με πόρους κυλινδρικού σχήματος καθώς και με συσσωματώματα ή συμπαγείς μάζες από σαφώς ομοιογενή σφαιρικά σωματίδια, ενώ η τύπου B με την παρουσία σχιστών πόρων, δηλαδή πόρων που έχουν μορφή χαραμάδας και σχετίζονται με συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων. Η υστέρηση τύπου E συναντάται πολύ συχνά και αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου, σφαιροειδείς κοιλότητες ή σε κενά μεταξύ συμπαγών σφαιρικών σωματιδίων [95,98].

Η IUPAC έχει εκδόσει από το 1985 [95] ένα εγχειρίδιο, σύμφωνα με το οποίο προτείνει μια καινούργια κατάταξη των βρόχων υστέρησης, η οποία παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 4.6. Προκειμένου να αποφευχθεί η σύγχυση με την αρχική κατάταξη που προτάθηκε από τον de Boer, οι χαρακτηριστικοί τύποι βρόχων ονομάζονται ως H1, H2, H3 και H4. Οι βρόχοι Τύπου H1 και H4 αποτελούν ακραίες περιπτώσεις και αντιστοιχούν η πρώτη (H1) στην περίπτωση που οι ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης είναι σχεδόν κάθετες και σχεδόν παράλληλες για μεγάλη ποσότητα ροφούμενου αερίου ενώ η δεύτερη (H2) στην περίπτωση που οι δύο ισόθερμες είναι σχεδόν οριζόντιες και παράλληλες για μεγάλο εύρος σχετικών πιέσεων, ενώ υπονοεί την ύπαρξη μικρο-πόρων. Οι βρόχοι Τύπου H2 και H3 θεωρούνται ενδιάμεσες περιπτώσεις των δύο ακραίων.



Σχήμα 4.6. Κατάταξη βρόχων υστέρησης κατά IUPAC, 1985 [από 95]

Υπολογισμός της κατανομής των πόρων. Η δυνατότητα υπολογισμού της κατανομής του μεγέθους των πόρων σε ένα πορώδες υλικό από την περιοχή τριχοειδούς συμπύκνωσης των ισοθέρμων Τύπου IV είναι γνωστή. Για τον υπολογισμό της κατανομής αυτής έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, με πιο αναγνωρισμένη αυτή των Barrett, Joyner και Halenda (BJH) [100]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, θεωρείται ότι η εκρόφιση προάγεται μέσω τριχοειδούς εξάτμισης από το εσωτερικό των πόρων ακολουθούμενη από μια βαθμιαία μείωση του πάχους του ροφημένου φιλμ [95].

**Ισόθερμη Τύπου V.** Ισόθερμες ρόφησης τέτοιου τύπου προκύπτουν από μικρές αλληλεπιδράσεις ροφητή-ροφημένης ουσίας της ίδιας μορφής με αυτές του Τύπου III. Στην περίπτωση όμως αυτή, οι πόροι του στερεού είναι της ίδιας μορφής με αυτές των ισοθέρμων Τύπου IV, πρόκειται δηλαδή για μεσοπόρους. Επομένως εμφανίζονται και εδώ βρόχοι υστέρησης. Σημειώνεται ότι οι ισόθερμες αυτού του τύπου σπάνια συναντώνται [95,98].

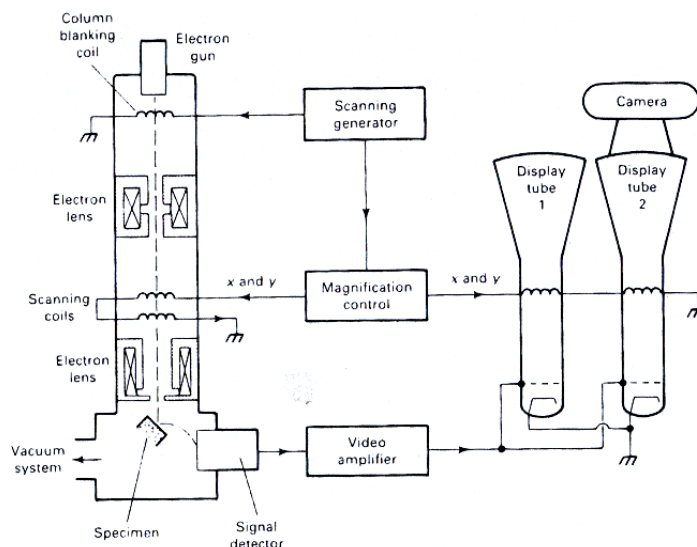
**Ισόθερμη Τύπου VI.** Η ισόθερμη Τύπου VI (Σχήμα 4.1) αναφέρεται σε βηματική πολυστρωματική ρόφηση σε ομοιογενή μη πορώδη επιφάνεια. Το ύψος του βήματος αντιστοιχεί στη μονοστρωματική κάλυψη για κάθε ροφημένη στοιβάδα, δηλαδή στο ποσό της ροφημένης ουσίας που χρειάζεται για την κάλυψη της επιφάνειας με ένα στρώμα πάχους ενός μορίου και στη απλούστερη περίπτωση παραμένει σχεδόν σταθερό για δύο ή περισσότερες στοιβάδες. Τέτοιου είδους ισόθερμες δίνει το αργό ή το κρυπτό στο γραφίτη σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου [95,98].

## 4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

### 4.4.1 Βασικές αρχές

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εκπέμπεται από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου, σαρώνει το προς εξέταση υλικό, αφού πρώτα εστιαστεί με τη βοήθεια μαγνητικών φακών σε δέσμη διαμέτρου περίπου 100Å. Η ηλεκτρική τάση για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων είναι μεταξύ 1000 με 50000 V, ενώ το ρεύμα των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του προς εξέταση υλικού είναι περίπου  $10^{-8}$  με  $10^{-7}$  A, μπορεί όμως να αυξηθεί με χρήση καθόδου από εξαβορικό λανθάνιο (LaB<sub>6</sub>), το οποίο είναι πιο αποτελεσματικό στην παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων.

Όταν η πρωταρχική αυτή δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα, ηλεκτρόνια καθώς και άλλες ακτινοβολίες παράγονται, με τα οποία είναι δυνατή η αναπαράσταση της επιφάνειας του υλικού ή η χημική ανάλυση των στοιχείων της μικροδομής του. Επί παραδείγματι, τα *δευτερεύοντα ηλεκτρόνια*, δηλαδή τα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας που είναι αποτέλεσμα ανελαστικής σκέδασης, δίνουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας. *Επανασκεδασμένα ηλεκτρόνια* παρέχουν δεδομένα για τη σύσταση του υλικού, την τοπογραφία του και τον προσανατολισμό των κρυστάλλων του. Τέλος, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια παράγουν *ακτίνες X* οι οποίες δείχνουν την κατανομή των στοιχείων στο υλικό. Στο ακόλουθο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται μια τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [101].



Σχήμα 4.7 Τοπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [από 101]

#### 4.4.2 Εφαρμογές της μεθόδου

Σε όλα τα επιστημονικά πεδία όπου απαιτείται η γνώση της γεωμετρίας και της σύστασης μικροδομών, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί χρήσιμο εργαλείο και χρησιμοποιείται κατά κόρον. Η μέθοδος βρίσκει σημαντική εφαρμογή στη μελέτη της μορφολογίας και της κατανομής σωματιδίων κόνεων και πορώδων υλικών, ενώ αποκαλύπτει και την ομοιογένειά τους. Η εφαρμογή αυτή είναι σημαντική καθώς αυτά τα χαρακτηριστικά των κόνεων καθορίζουν τη συμπεριφορά τους κατά την πάκτωση και τη συμπύκνωσή τους κατά τη μορφοποίησή τους [101].

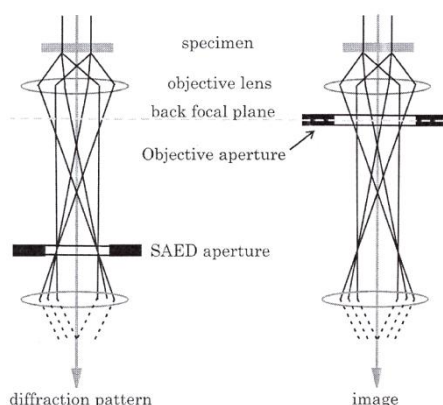
### 4.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης

#### 4.5.1 Βασικές αρχές

Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης (Transmission Electron Microscope, TEM) βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από ένα λεπτό, διαφανές δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα μπορούν να αποκλίνουν από τη βασική δέσμη είτε λόγω ελαστικής είτε λόγω ανελαστικής σκέδασης. Τα ελαστικώς σκεδασμένα ηλεκτρόνια υπόκεινται σε αλλαγή της κατεύθυνσης από τη βασική δέσμη, ενώ τα ανελαστικώς σκεδασμένα ηλεκτρόνια σε απώλεια ενέργειας και αλλαγή κατεύθυνσης από την κύρια δέσμη [101,102].

#### 4.5.2 Διάγραμμα Περιθλασης Επιλεγμένης Περιοχής (Selected area electron diffraction)

Τα ελαστικώς σκεδασμένα ηλεκτρόνια, τα οποία ικανοποιούν το νόμο του Bragg, περιθλώνται. Το διάγραμμα περιθλασης περιέχει ηλεκτρόνια από όλη την περιοχή του δείγματος που φωτίζεται από την προσπίπτουσα δέσμη και σχηματίζεται στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού. Στην Περιθλαση Επιλεγμένης Περιοχής ένα διάφραγμα τοποθετείται στο πρώτο επίπεδο απεικόνισης κάτω από τον αντικειμενικό φακό, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9. Με τον τρόπο αυτό επιλέγεται ένα τμήμα της εικόνας και μόνο ηλεκτρόνια από την περιοχή που συνεισφέρουν στο διάγραμμα [101,102].



**Σχήμα 4.8.** Δύο διαφορετικές διατάξεις στο TEM για προβολή του διαγράμματος περίθλασης (αριστερά) και απεικόνιση [από 102]

### 4.5.3 Απεικόνιση Φωτεινού & Σκοτεινού Πεδίου

Οι εικόνες στο μικροσκόπιο TEM σχηματίζονται είτε με χρήση της απευθείας δέσμης ή κάποιων από τα ελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια με τη βοήθεια μιας σειράς φακών και διαφραγμάτων. Όταν γίνεται χρήση της απευθείας δέσμης, με τη βοήθεια του αντικειμενικού διαφράγματος η εικόνα που προκύπτει είναι η εικόνα φωτεινού πεδίου. Οι περισσότερες από τις περιθλώμενες δέσμες δεν περνούν το αντικειμενικό διάφραγμα και δε συνεισφέρουν τελικά στο σχηματισμό της εικόνας. Όταν το διάφραγμα μετακινηθεί έτσι ώστε να επιτρέπεται η διέλευση μιας από τις ισχυρά περιθλώμενες δέσμες, σχηματίζεται η εικόνα σκοτεινού πεδίου. Η διέλευση της απευθείας δέσμης και των υπολοίπων περιθλώμενων δεσμών παρεμποδίζεται από το διάφραγμα. Οι περιοχές από τις οποίες προέρχονται οι ισχυρά περιθλώμενες δέσμες, εμφανίζονται σα σκοτεινά σημεία στο σκούρο υπόβαθρο των μη περιθλώμενων περιοχών [102].

## 4.6 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X(XPS)

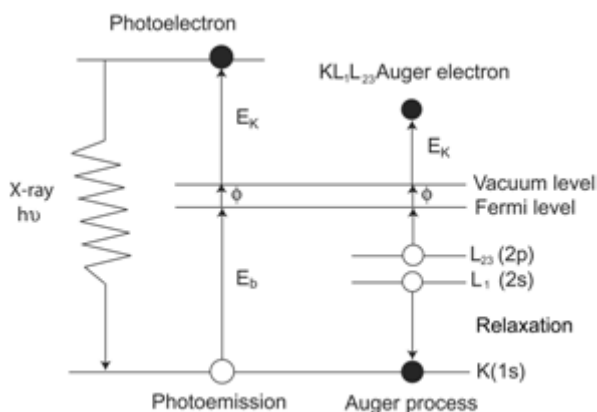
### 4.6.1 Βασικές Αρχές

Η τεχνική αυτή, γνωστή και ως Ανάλυση Δέσμης Ηλεκτρονίων για χημική ανάλυση (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)), χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της σύστασης της επιφάνειας στερεών με χρήση δείγματος όγκου που εκτείνεται από τη επιφάνεια μέχρι βάθους 50-70Å. Εναλλακτικά, η μέθοδος XPS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό λεπτών φιλμ πολύπλοκου στοιχειακά πάχους ποσοτικοποιώντας τα περιεχόμενα στοιχεία ως συνάρτηση του βάθους. Η ανάλυση XPS αποτελεί μια στοιχειώδη τεχνική ατομικής ανάλυσης η οποία είναι μοναδική στο να παρέχει βασικές πληροφορίες χημικής κατάστασης των στοιχείων που ανιχνεύονται, όπως για παράδειγμα, να μπορεί να διαφοροποιεί τις διαφορετικές μορφές που εμφανίζεται το θείο (θειικά ή θειώδη) [93].

Η μέθοδος XPS βασίζεται στην ακτινοβολία ενός δείγματος με μονοχρωματικές ή αχρωματικές ακτίνες X, με αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων από τις τροχιές τους. Θεωρώντας τη διαδικασία αυτή ελαστική, οι ακτίνες X προκαλούν την εκπομπή φωτονίων, τα οποία συλλέγονται και αναλύονται από φασματογράφο, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύσταση του υλικού [103,104]

Παράλληλα, λαμβάνει χώρα ένα δευτερεύον φαινόμενο, το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά στο ακόλουθο Σχήμα 4.9 και από το οποίο μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα

συμπεράσματα για το κάθε δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, κάθε φορά που αποβάλλεται ένα ηλεκτρόνιο από τη στοιβάδα του, αφήνει ένα κενό που καλύπτεται από ηλεκτρόνια στοιβάδων υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας. Μερικές φορές η ενέργεια αυτή εκλύεται με τη μορφή εκπεμπόμενου φωτονίου και άλλες μεταφέρεται άμεσα σε άλλο ηλεκτρόνιο το οποίο και αποβάλλεται από το άτομο. Τα δευτερεύοντα αυτά ηλεκτρόνια ονομάζονται ηλεκτρόνια Auger, με την ενέργειά τους να είναι χαρακτηριστική για κάθε δείγμα.



**Εικόνα 4.9.** Διαδικασία αποβολής δευτερευόντων ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων Auger) [από 105]

Κατά τη μελέτη ενός υλικού με XPS είναι σημαντική η μέτρηση των παραμέτρων Auger αρχικής ( $\beta$ ) και τελικής ( $a$ ) κατάστασης,

$$\alpha = E_B + E_K \quad 5.8$$

$$\beta = 3E_B + E_K \quad 5.9$$

Η παράμετρος Auger τελικής κατάστασης  $a$ , αποτελεί μέτρο της ικανότητας παρεμπόδισης ηλεκτρονικής οπής. Η παράμετρος Auger αρχικής κατάστασης  $\beta$ , αντανακλά τις αλλαγές στον πληθυσμό του σθένους των ηλεκτρονίων καθώς και τις αλλαγές στο δυναμικό Madelung, το οποίο δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων μέσω ηλεκτροστατικών πεδίων σε ένα πλέγμα λόγω του φορτίου των ιόντων<sup>1</sup> [106].

Μια οπτικοποίηση των παραμέτρων Auger  $a$  και  $\beta$  αποτελούν τα διαγράμματα Wagner [107] τα οποία αποτελούν τη γραφική παράσταση της ενέργειας δέσμησης  $E_B$  ως συνάρτηση της κινητικής ενέργειας  $E_K$  παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με αλλαγές στις παραμέτρους Auger. Στα διαγράμματα αυτά οι παράμετροι Auger εκφράζονται με τη γραμμική σχέση ανάμεσα στο  $E_K$  (της κορυφής Auger) και  $E_B$  (της κορυφής του φωτοηλεκτρονίου), και βρίσκονται πάνω σε ευθείες με κλίση +1 (τελική κατάσταση  $a$ ) και +3 (αρχική κατάσταση  $\beta$ ). Αυτό σημειώνει πως για κάθε γραμμή, κάθε σημείο που βρίσκεται πάνω της έχει την ίδια παράμετρο Auger.

<sup>1</sup> Για παράδειγμα, έστω το θετικά φορτισμένο ιόν A το οποίο περιβάλλεται από αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου. Τα ηλεκτρόνια σε τροχιά γύρω από το ιόν A υπόκεινται σε απωστικό ηλεκτροστατικό (Madelung) δυναμικό. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια σε τροχιά γύρω από τα ιόντα οξυγόνου περιβάλλονται από θετικά φορτισμένα κατιόντα με αποτέλεσμα να υπόκεινται σε ελκτικό ηλεκτροστατικό (Madelung) δυναμικό [106].

#### 4.6.2 Εφαρμογές της μεθόδου

Η μέθοδος XPS χρησιμοποιείται ευρέως ως μια μέθοδος χαρακτηρισμού της χημικής κατάστασης επιφανειών και διεπιφανειών καθώς και για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Είναι ιδανική για την ανάλυση οργανικών και ανόργανων υλικών, για τον προσδιορισμό της σύστασης επιφανειών, για την ανάδειξη του σε βάθος προφίλ της σύστασης λεπτών φιλμ, για τη μέτρηση του πάχους φιλμ αποτελούμενων από οξειδία όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κ.α. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μονωτικά υλικά όπως χαρτί, πλαστικά και γυαλί [93].

#### 4.7 Μέθοδοι και Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

**Κρυσταλλογραφική ανάλυση:** Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο SIEMENS D5000 X-Ray Diffractometer, το οποίο περιέχει φίλτρο Ni, ακτινοβολίας CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ , 40kV, 30mA). Η ανάλυση έγινε για γωνίες  $2\theta = 5-80^\circ$ . Το βήμα της σάρωσης ήταν αρκετά χαμηλό της τάξης των  $1,2^\circ/\text{min}$  ή  $1^\circ/6,4\text{min}$ , ανάλογα με τα δείγματα. Η κάμερα εστίασης ήταν εφοδιασμένη με μονοχρωμάτορα, ενώ στο μετρητή διάθλασης χρησιμοποιήθηκε στενή σχισμή μπροστά από το μετρητή (0,6mm). Για την ταυτοποίηση των στερεών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων PDF2 "The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)" καθώς και το εμπορικό λογισμικό Search – Match (Oxford Cryosystems –Crystallographica v. 1.53).

**Θερμοβαρτομετρική – Θερμική διαφορική ανάλυση (TG-DTA):** Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι αναλυτής TG-DTA της εταιρείας SETARAM LabSys. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται ένας άδειος δειγματοφορέας πλατίνας ή αλουμινίου.

**Ειδική επιφάνεια και πορώδες:** Χρησιμοποιήθηκε όργανο Quantachrom Nova-1200 (version 5.01). Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε με τη μέθοδο ρόφησης αζώτου 5 σημείων (BET), ενώ η κατανομή των πότων με τη μέθοδο (BJH).

**Κοκκομετρία:** Έγινε με χρήση ληξερ στο όργανο MALVERN MASTERSIZER-Lazer Particle size analyzer. Ως μέσο διασποράς χρησιμοποιήθηκε νερό στο οποίο είχε προστεθεί αντικρωκιδωτικό NONIDET P40, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο εγχειρίδιο του οργάνου.

**Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM):** Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JEOL JSM 6380-LV.

**Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM):** Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο JEOL 2000FX και JEOL 2010F.





## Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία

### Εισαγωγή

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και η οποία περιγράφει τη μελέτη της καταβύθισης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από ΥΑΔ υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες απουσία φύτρων βαιμίτη. Στις παραγράφους που ακολουθούν ο διαχωρισμός των πειραμάτων γίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: πειράματα στα οποία πραγματοποιείται εξουδετέρωση του ΥΑΔ με προσθήκη οξέος (πειράματα «αλκαλικού δρόμου»), και πειράματα στα οποία το αργλικό διάλυμα χρησιμοποιείται ως μέσο εξουδετέρωσης διαλύματων οξέων (πειράματα «όξινου δρόμου»). Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων η προσθήκη των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε είτε με συγκεκριμένο ρυθμό είτε απότομα. Επιπλέον, στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι συνθήκες ανάλυσης των υλικών που προέκυψαν.

### 5.1 Παρασκευή υπέρκορου αργλικού διαλύματος

Το Υπέρκορο Αργλικό Διάλυμα (ΥΑΔ) παρασκευάστηκε από καθαρό υδραργιλλίτη ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) και  $\text{NaOH}$  τα οποία προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck. Για τη σύνθεση του διαλύματος αυτού, χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο κατασκευασμένο από κράμα Ni (Inconel) ανθεκτικό στη διάβρωση από ισχυρά αλκαλικά διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένη ποσότητα των παραπάνω αντιδραστηρίων προστέθηκε στο αυτόκλειστο το οποίο περιείχε 350ml αποιονισμένο νερό. Ο πολφός που προέκυψε θερμάνθηκε στους  $160^\circ\text{C}$  για 1ώρα υπό ισχυρή ανάδευση (500rpm). Μετά από απότομη ψύξη, το διάλυμα αραιώθηκε σε τελικό όγκο 500ml. Το υπέρκορο αργλικό διάλυμα (ΥΑΔ) που συντέθηκε με τον τρόπο αυτό έχει συγκέντρωση 120g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  και 132g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , και χρησιμοποιούταν αμέσως μετά την παρασκευή του για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

### 5.2 Μέτρηση της συγκέντρωσης του ΥΑΔ

Η συγκέντρωση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στο διάλυμα μετρήθηκε αμέσως με τη μέθοδο συμπλοκοποίησης με EDTA και τιτλοδότησης με  $\text{ZnSO}_4$  [64]. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα διαλύματος που περιείχε 10-100mg αργιλίου προστέθηκε σε 50ml διαλύματος EDTA 0,1M και θερμάνθηκε μέχρι βρασμού για περίπου 5 λεπτά. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχθηκε και προστέθηκαν 0,2g δείκτη xylenol-orange και σταγόνες  $\text{HCl}$  1M μέχρι το χρώμα του διαλύματος να γίνει κίτρινο. Κατόπιν, το pH

του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 5 με 6 με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος οξικού αμμωνίου/οξικού οξέος, ενώ η περίσσεια EDTA τιτλοδοτήθηκε με διάλυμαθειϊκού ψευδαργύρου 0,1M μέχρι αλλαγής του χρώματος από κίτρινο σε κόκκινο (σαν το χρώμα κρασιού ροζέ). Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, 2,698mg διαλυμένου Al συμπλοκοποιήθηκε με 1ml διαλύματος EDTA 0,1M.

### **5.3 Πειράματα εξουδετέρωσης ΥΑΔ- πειράματα «αλκαλικού δρόμου»**

Τα πειράματα καταβύθισης πραγματοποιήθηκαν σε σφαιρικό γυάλινο αντιδραστήρα με γυάλινο καπάκι το οποίο είχε τα απαραίτητα ανοίγματα για την τοποθέτηση μηχανικού αναδευτήρα, θερμοστοιχείου Pt, ηλεκτροδίου για τη μέτρηση pH και ψυκτήρα. Η θέρμανση του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρικό θερμομανδύα ενώ η ρύθμιση της θερμοκρασίας έγινε με ρυθμιστή PID. Για την μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο Metrohm 691 της εταιρείας METROHM, κλασικό ηλεκτρόδιο πολφού της ίδιας εταιρείας καθώς και θερμομόμετρο συνδεδεμένο στο πεχάμετρο για άμεση διόρθωση της τιμής του pH.

Κατά τα πειράματα αυτά, 400ml ΥΑΔ συγκέντρωσης 120g/l Na<sub>2</sub>O 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> θερμάνθηκαν υπό ισχυρή ανάδευση (600rpm) μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία, και στη συνέχεια ακολουθούσε η εξουδετέρωσή του.

Το πείραμα που περιγράφεται στην παράγραφο 6.2 πραγματοποιήθηκε στον αντιδραστήρα από κράμα νικελίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του συνθετικού ΥΑΔ. Το κάλυμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιοκατασκευή από Teflon και σχεδιάστηκε με τρόπο ώστε να περιέχει τα απαραίτητα ανοίγματα για μηχανικό αναδευτήρα, θερμοστοιχείο Pt, ηλεκτρόδιο pH και ψυκτήρα. Για την μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο της εταιρείας METROHM 691 συνδεδεμένο με ηλεκτρόδιο DOLMEN 22 με ενσωματωμένο θερμομόμετρο για άμεση μέτρηση της τιμής του pH στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Λόγω της διαφορετικής γεωμετρίας του αντιδραστήρα, η ανάδευση του ΥΑΔ έγινε στα 300rpm.

Στο τέλος κάθε πειράματος η συγκέντρωση του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο διήθημα μετρήθηκε με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2.

Στα στερεά που συλλέχθηκαν με διήθηση ή φυγοκέντριση, ξηπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 100°C για 24 ώρες. Ακολούθησε η ορυκτολογική τους ανάλυση, κοκκομετρική ανάλυση, μέτρηση της ειδικής επιφάνειάς τους και μελέτη της μορφολογίας τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

### **5.4 Πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε οξέα- πειράματα «όξινο δρόμο»**

Το υπέρκορο αργλικό διάλυμα συγκέντρωσης 120g/l Na<sub>2</sub>O και 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.1 Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε αμέσως μετά την παρασκευή του για την εξουδετέρωση διαλύματος οξέος υψηλής καθαρότητας. Τα πειράματα καταβύθισης πραγματοποιήθηκαν σε σφαιρικό γυάλινο αντιδραστήρα με γυάλινο καπάκι, το οποίο είχε κατάλληλα ανοίγματα για χρήση μηχανικού αναδευτήρα, θερμοστοιχείου τύπου Pt, ηλεκτρόδιο pH καθώς και ψυκτήρα διπλής επιφάνειας. Η θέρμανση του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρικό μανδύα ενώ η θερμοκρασία ρυθμίστηκε με ρυθμιστή PID.

Ποσότητα οξέος ίση με 400ml αναδεύτηκε στον αντιδραστήρα με ταχύτητα ανάδευσης 600rpm ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα θερμαινόταν μέχρι να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία ξεκίνησε η προσθήκη του αργλικού διαλύματος με σταθερό ρυθμό χρησιμοποιώντας δοσομετρητή DOSIMAT 660 της εταιρείας Metrohm, μέχρι την επιθυμητή τιμή pH, ενώ η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα παρέμενε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης. Τη στιγμή αυτή ( $t_0$ ) έγινε λήψη του πρώτου δείγματος ενώ ο εναπομείναντας πολφός παρέμεινε για γήρανση υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, ανάδευσης και pH. Προκειμένου η οξύτητα του πολφού να παραμένει σταθερή, διάλυμα NaOH 4N προσθέτονταν αυτόματα στον πολφό με τη βοήθεια αυτόματου τιτλοδότη METROHM titrator 702 SM της εταιρείας Metrohm, κάθε φορά που το όργανο μετρούσε απόκλιση από την επιθυμητή τιμή pH. Η επιλογή της συγκέντρωσης NaOH έγινε βάσει της αντίστοιχης συγκέντρωσής του στο υπέρκορο αργλικό διάλυμα. Μετρήσεις pH γίνονταν συνεχώς, με τη βοήθεια του αυτόματου τιτλοδότη στον οποίο ήταν συνδεδεμένο ηλεκτρόδιο μέτρησης pH με ενσωματωμένο θερμοστοιχείο Pt1000. Το ηλεκτρόδιο κατασκευάστηκε από την εταιρεία METTLER-TOLEDO μετά από παραγγελία.

Μετά από κάθε λήψη δείγματος, ακολούθησε άμεση φυγοκέντρωσή του στα 2800rpm για 40 λεπτά, καθώς μεμβράνες διήθησης διαμέτρου πόρων 100nm δεν ήταν ικανές να κατακρατήσουν μεγάλο μέρος του στερεού. Στο καθαρό υγρό που προέκυψε έγινε ανάλυση ως προς τη συγκέντρωσή του σε  $Al_2O_3$  με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 5.2. Τα στερεά που διαχωρίστηκαν φυγοκεντρήθηκαν 5 φορές με απιονισμένο νερό. Ακολούθησε ξήρασή τους για 2 με 3 ημέρες σε ξηραντήρα προκειμένου να προστατευθούν από το περιβάλλον του εργαστηρίου, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε κρυσταλλογραφική και μορφολογική ανάλυσή τους.

Στα στερεά πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση και μέτρηση της ειδικής επιφάνειάς τους με τη μέθοδο ρόφησης αζώτου 5 σημείων (BET) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K), αφού πρώτα ξηράνθηκαν υπό κενό στους 150°C για 1 ώρα. Στα δείγματα που ελήφθησαν κατά τη μεθοδολογία που περιγράφεται στις παραγράφους 7.2-7.4 υπολογίστηκε η διάμετρος των πόρων και η κατανομή τους με τη μέθοδο BJH από την ισόθερμη εκρόφησης.

Επιπλέον, σε όλα τα δείγματα μελετήθηκε η μορφολογία τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, ενώ σε κάποια από αυτά με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM). Τρία δείγματα από την πειραματική σειρά που περιγράφεται στην παράγραφο 7.2 και όλα τα δείγματα που ελήφθησαν κατά την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 7.4, υποβλήθησαν σε Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίων Χ (XPS).

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων επιχειρήθηκε να μετρηθεί με το όργανο MALVERN MASTERSIZER-Laser Particle Size Analyzer, χρησιμοποιώντας την ενδεδειγμένη διαδικασία, όμως το υπόβαθρο των μετρήσεων ήταν πολύ μεγάλο, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην θεωρούνται αξιόπιστες. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις δεν παρουσιάζονται, αποτελούν όμως μια ένδειξη για το μέγεθος των σωματιδίων που καταβυθίστηκαν (κατώτερο όριο οργάνου 0,05 $\mu$ m).

Στα δείγματα που ελήφθησαν από τα πειράματα που περιγράφονται στις παραγράφους 7.2-7.5, εκτός από τις παραπάνω αναλύσεις, πραγματοποιήθηκε και θερμοβαρτομετρική τους ανάλυση, ακολουθώντας το εξής πρόγραμμα: αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 100°C και διατήρηση στη θερμοκρασία αυτή για 30min, σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C με ρυθμό 10°/min και τέλος απότομη ψύξη.

Επιπλέον, στα στερεά αυτά έγινε θερμική επεξεργασία σε φούρνο αντιστάσεων της εταιρείας Thermawatt, ο οποίος προγραμματίστηκε ως ακολούθως: αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό  $10^{\circ}/\text{min}$  μέχρι την επιθυμητή τιμή, διατήρηση της θερμοκρασίας για 1 ώρα και στη συνέχεια γρήγορη ψύξη. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν η θερμοκρασία διάσπασης που προέκυψε από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, και η οποία αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό του βαιμίτη σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , καθώς και θερμοκρασίες 650, 900 και  $1100^{\circ}\text{C}$  στις οποίες ο βαιμίτης μετασχηματίζεται σε μεταβατικές αλούμινες ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) και  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1], ενώ τα δείγματα απομακρύνονταν από το φούρνο αμέσως μετά το πέρας της μιας ώρας. Στα στερεά που προέκυψαν μετά τη θερμική επεξεργασία έγινε επίσης κρυσταλλογραφική ανάλυση και μετρήθηκε η ειδική επιφάνειά τους καθώς και η κατανομή των πόρων τους. Πριν τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας τα δείγματα των μεταβατικών αλουμινών υποβλήθησαν σε ξήρανση υπό κενό στους  $250^{\circ}\text{C}$  για 1 ώρα.

## Κεφάλαιο 6: Πειράματα εξουδετέρωσης ΥΑΔ – πειράματα «αλκαλικού δρόμου»

### 6.1 Επίδραση διαφορετικών ανιόντων στην καταβύθιση λεπτομερών σωματιδίων ένυδρης αλούμινας από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα στους 90°C και 100°C

#### 6.1.1 Εισαγωγή

Το είδος, η μικροδομή καθώς και η μορφολογία των σωματιδίων της ένυδρης αλούμινας επηρεάζονται άμεσα από τη μέθοδο παραγωγής τους καθώς και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη σύνθεσή τους. Κατά την υδροθερμική μέθοδο καταβύθισης, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροδομή των ένυδρων αλουμινών που καταβυθίζονται είναι το αρχικό pH του μητρικού διαλύματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος γήρανσης και οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη γήρανση [21], η μορφή με την οποία το αργίλιο βρίσκεται στο διάλυμα [108], ο τρόπος ανάμειξης των διαλυμάτων [25, 109] καθώς και η παρουσία τασιενεργών ενώσεων [35,110]. Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στην επίδραση των διαφόρων ανιόντων στη φάση και τη μορφολογία των σωματιδίων που καταβυθίζονται κατά τα 5 πρώτα λεπτά μετά τη αποσταθεροποίηση ΥΑΔ συγκέντρωσης ενός κλασσικού διαλύματος Bayer (120g/l Na<sub>2</sub>O, 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε pH περίπου 9 και θερμοκρασίες T= 90 και 100°C. Η τιμή αυτή οξύτητας επιλέχθηκε από προηγούμενες μελέτες [25, 62-65] ως ιδανική για καταβύθιση βαιμίτη στους 90°C. Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφίας [45, 47, 111-114].

#### 6.1.2 Αντιδραστήρια και Πειραματική Διαδικασία

Το ΥΑΔ παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.1. Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την αποσταθεροποίησή του, ήταν: HNO<sub>3</sub> 10M (65%w/w), HCl 12.08M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18.01M (98%w/w) και H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 14.84M.

Μόλις η θερμοκρασία του ΥΑΔ έφτασε την επιθυμητή θερμοκρασία (παράγραφος 5.3), προστέθηκε στο διάλυμα εφ'άπαξ προ-υπολογισμένος όγκος διαλύματος οξέος ώστε το pH να μειωθεί στο 9. Μετά από 5 λεπτά, η ανάδευση σταμάτησε και μια ποσότητα από τον προκύπτοντα πολφό φυγοκεντρήθηκε άμεσα στις 2800rpm για 10 λεπτά μέχρι τον πλήρη διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση. Τα στερεά που συλλέχθηκαν με διήθηση εκπιλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο νερό. Εξαιρέση αποτέλεσε το στερεό που καταβυθίστηκε παρουσία H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> το οποίο ήταν εξαιρετικά

λεπτομερές και δύσκολο να διαχωριστεί με διήθηση οπότε φυγοκεντρήθηκαν για 40min στις 2800rpm μέχρι να προκύψει ένα όσο το δυνατόν περισσότερο καθαρό διάλυμα, και στη συνέχεια εκπλύθηκε 5 φορές με απιονισμένο νερό. Η εκπλύση με νερό επλήχθηκε καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα νιτρικά και χλωριούχα ανιόντα μπορούν να απομακρυνθούν από γέλες υδροξειδίου του αργιλίου με έκπλυση με μεγάλες ποσότητες νερού [1,24,26].

Για λόγους ευκολίας τα στερεά που καταβύθιστηκαν θα περιγράφονται στη συνέχεια ως Χ-Υ, όπου το Χ αντιστοιχεί στα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν και το Υ στη θερμοκρασία καταβύθισης. Έτσι το Χ αντιστοιχεί σε Ν, Cl, S ή Ρ για κάθε ένα από τα οξέα  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ή  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , και το Υ στις τιμές 90 και 100. Για παράδειγμα, τα στερεά που καταβύθιστηκαν στους  $100^\circ\text{C}$  με προσθήκη  $\text{H}_2\text{SO}_4$  θα παρουσιάζονται ως S-T100.

### 6.1.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### Αποσταθεροποίηση ΥΑΔ

Σε όλα τα πειράματα το pH του συνθετικού ΥΑΔ ήταν ίσο με 13.6 σε θερμοκρασία δωματίου. Με αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή αυτή επηρεάστηκε αισθητά παίρνοντας τις τιμές 11,5 στους  $90^\circ\text{C}$  και περίπου 11 στους  $100^\circ\text{C}$  (βλ. Πίνακα 6.1.1). Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη καθώς το pH είναι μια παράμετρος που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, ειδικά όταν η τιμή του βρίσκεται στη βασική περιοχή, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1.2.

Στον Πίνακα 6.1.1 φαίνεται επίσης ότι η προσθήκη των οξέων οδήγησε σε απότομη μείωση του pH περίπου στο 9, όπως είχε υπολογιστεί αρχικά, ενώ μετά από 5 λεπτά η οξύτητα επέστρεψε στην αρχική της τιμή. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απελευθέρωση  $\text{OH}^-$  κατά την καταβύθιση των στερεών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα, τα ΥΑΔ έχουν υψηλό pH ενώ είναι εξαιρετικά σταθερά και διασπώνται αργά, οδηγώντας στην καταβύθιση βαιμίτη ή γιββσίτη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 6.1.1 και 6.1.2. Στα διαλύματα αυτά το κυρίαρχο ιόν είναι το ανιόν  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [32, 60, 113, 115]. Λόγω της σταθερότητάς τους, στα ΥΑΔ οι ισορροπίες των δυο αντιδράσεων είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά. Η προσθήκη οξέος εξουδετερώνει μέρος των  $\text{OH}^-$  του αρχικού διαλύματος με αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας (οποιασδήποτε από τις δυο αντιδράσεις συμβαίνουν) προς τα δεξιά (καταβύθιση βαιμίτη ή γιββσίτη) με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{OH}^-$  και συνεπώς την αύξηση του pH, γεγονός που εξηγεί την επιστροφή του pH στην αρχική τιμή (Πίνακας 6.1.1).



**Πίνακας 6.1.1:** Συγκεντρωτικός πίνακας των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων και αποτελέσματα

	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Συγκέντρωση (mol/l)</b>	10,00	12,08	18,01	14,84
<b>Όγκος οξέος που προστέθηκε (ml)</b>	49,55	41,354	13,87	11,222
<b>90°C</b>				
<b>pH<sup>ΥΑΔ</sup><sub>αρχικό</sub> (90°C)</b>	11,5	11,52	11,71	11,73
<b>pH (μετά την προσθήκη του οξέος)</b>	9,7	8,57	9,25	9,52
<b>pH<sup>ΥΑΔ</sup><sub>τελικό</sub> (94°C)</b>	11,07	11,15	11,28	11,22
<b>% καταβύθιση</b>	26,59	21,81	10,60	-*
<b>Κρυσταλλ/φικη ανάλυση</b>	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub>
<b>πυκνότητα (g/cm<sup>3</sup>)</b>	γ-AlOOH 2,379	γ-AlOOH 2,335	γ-AlOOH 2,459	γ-AlOOH 2,239
<b>Μέσο μέγεθος σωματιδίων (μm)</b>	13,4	15,3	11,3	9,1
<b>Ειδική επιφάνεια (m<sup>2</sup>/g)</b>	162,82	251,01	159,92	18,13
<b>100°C</b>				
<b>pH<sup>ΥΑΔ</sup><sub>αρχικό</sub> (100°C)</b>	11,2	11,34	11,08	11,25
<b>pH (μετά την προσθήκη του οξέος)</b>	9,67	9,09	9,5	9,22
<b>pH<sup>ΥΑΔ</sup><sub>τελικό</sub> (100°C)</b>	10,88	11,03	10,88	11,08
<b>% καταβύθιση</b>	26,52	21,79	10,65	-*
<b>Κρυσταλλ/φικη ανάλυση</b>	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub> , Άμ.	γ-Al(OH) <sub>3</sub> α- Al(OH) <sub>3</sub>
<b>πυκνότητα (g/cm<sup>3</sup>)</b>	γ-AlOOH 2,493	γ-AlOOH 2,372	γ-AlOOH 2,493	γ-AlOOH 2,241
<b>Μέσο μέγεθος σωματιδίων (μm)</b>	12,3	13,5	13,4	22,9
<b>ssa (m<sup>2</sup>/g)</b>	135,22	150,45	134,11	-**

\*: δεν υπολογίστηκε καθώς ήταν δύσκολος ο πλήρης διαχωρισμός στερεής από υγρή φάση

\*\* : η ποσότητα του στερεού που συλλέχθηκε δεν ήταν αρκετή για μέτρηση της ειδικής επιφάνειας

**Πίνακας 6.1.2.** Απόκλιση της τιμής pH για θερμοκρασίες 5-90°C από την τιμή στους 25 °C [από ηλ. διεύθυνση [www.sensorex.com](http://www.sensorex.com)]

	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12	pH13	pH14
25°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35°	0,15	0,12	0,09	0,06	0,03	0	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,18	0,21
45°	0,3	0,24	0,18	0,12	0,06	0	0,06	0,12	0,18	0,24	0,3	0,36	0,42
55°	0,45	0,36	0,27	0,18	0,09	0	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45	0,54	0,63
65°	0,6	0,48	0,36	0,24	0,12	0	0,12	0,24	0,36	0,48	0,6	0,72	0,84
75°	0,75	0,6	0,45	0,3	0,15	0	0,15	0,3	0,45	0,6	0,75	0,9	1,05
85°	0,9	0,72	0,54	0,36	0,18	0	0,18	0,36	0,54	0,72	0,9	1,08	1,26
90°						0	0,195	0,39	0,585	0,78	0,975	1,17	1,47

Στον Πίνακα 6.1.1, η τελική τιμή οξύτητας pH<sup>ΥΑΔ</sup><sub>τελικό</sub> είναι αυτή που αντιστοιχεί στο πέρας των 5 λεπτών. Κατά την προσθήκη των οξέων HNO<sub>3</sub>, HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στο ΥΑΔ παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 104 και 106°C, ανεξάρτητα από την αρχική θερμοκρασία των 90 ή 100°C, η οποία στο πέρας των 5 λεπτών μειώθηκε στους 94°C στην πρώτη περίπτωση και στους 100°C στη δεύτερη. Η προσθήκη του φωσφορικού οξέος στο ΥΑΔ στους 90°C προκάλεσε τη μικρότερη

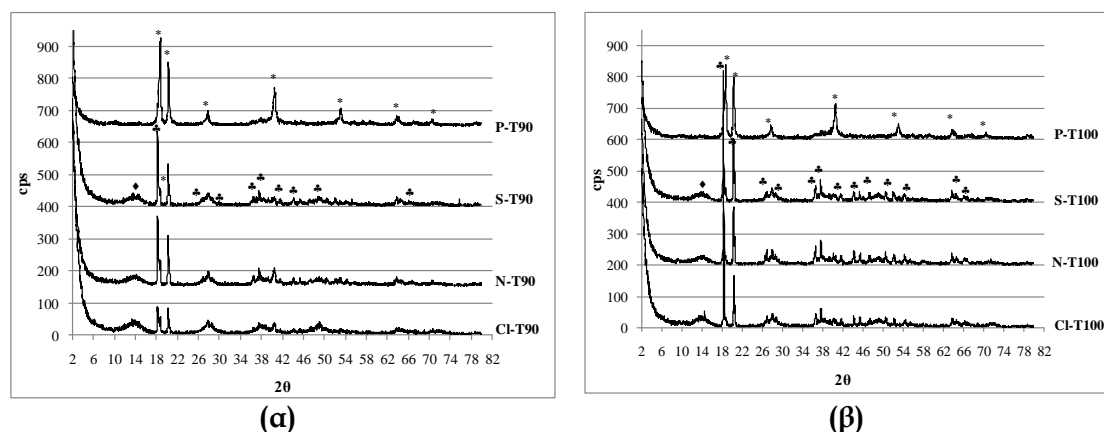
αύξηση της θερμοκρασίας (κατά 7°C) ενώ στους 100°C ήταν η ίδια με τα υπόλοιπα οξέα. Η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν αναμενόμενη καθώς η εξουδετέρωση είναι εξώθερμο φαινόμενο.

Η προσθήκη των οξέων προκάλεσε όπως προαναφέρθηκε, την αποσταθεροποίηση του φαινομενικά σταθερού αργλικού διαλύματος και την καταβύθιση στερεών. Από μετρήσεις της συγκέντρωσης του αργιλίου στο αρχικό διάλυμα (ΥΑΔ) και στο τελικό (5 λεπτά μετά την προσθήκη του οξέος), υπολογίστηκε το ποσοστό καταβύθισης, το οποίο βρέθηκε να είναι υψηλότερο στην περίπτωση του HNO<sub>3</sub> στους 90°C, με τα HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> οξέα να ακολουθούν. Στους 100°C το ποσοστό καταβύθισης ήταν ελαφρά χαμηλότερο (Πίνακας 6.1.1).

Η χαμηλή ικανότητα του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> να αποσταθεροποιεί το αργλικό διάλυμα μπορεί να αποδοθεί στην ιδιότητα του SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> να δημιουργεί σύμπλοκα ιόντα με το αργίλιο και στη συνέχεια υδροξυλιωμένες φάσεις όπως Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub> [108] ή Al<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub> [113]. Το % ποσοστό καταβύθισης που προκλήθηκε από την προσθήκη του H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί καθώς ήταν δύσκολος ο πλήρης διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση.

### Κρυσταλλογραφική Ανάλυση

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση των στερεών που καταβυθίστηκαν (Σχήμα 6.1.1) έδειξε ότι 5 λεπτά ήταν αρκετά για τη δημιουργία ενός μείγματος κρυσταλλικού γιββσίτη και μπαγερίτη. Η μέτρηση της πυκνότητας των στερεών αυτών έδειξε τιμές από 2,2 g/cm<sup>3</sup> έως 2,5 g/cm<sup>3</sup>, τιμές πολύ κοντά σε αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [1] για τον κρυσταλλικό γιββσίτη (2,42g/cm<sup>3</sup>) και τον κρυσταλλικό μπαγερίτη (2,53 g/cm<sup>3</sup>). Επιπλέον, στα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα, εκτός από την περίπτωση προσθήκης H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, εμφανίστηκε και μια άμορφη φάση για γωνία 2θ≈14° η οποία μπορεί να αποδοθεί σε βαιμίτη.



**Σχήμα 6.1.1** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν κατά την προσθήκη των οξέων σε αργλικό διάλυμα στους (α) 90°C και (β) 100°C. ◆: βαιμίτης, \*: γιββσίτης, ♣: γιββσίτης

Από το Σχήμα 6.1.1 φαίνεται ότι για όλα τα οξέα που μελετήθηκαν, η αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης δεν προκάλεσε κανένα μετασχηματισμό στις φάσεις που καταβυθίστηκαν παρά μόνο οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικότητάς τους καθώς στο Σχήμα 6.1.1β οι κορυφές είναι περισσότερο απότομες.

Από τα θερμοδυναμικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.3, προκύπτει ότι τόσο στους 90°C όσο και στους 100°C με την προσθήκη των οξέων HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> σε διάλυμα που περιέχει NaAl(OH)<sub>4</sub> (όπως στην περίπτωση των



ΥΑΔ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη [60]), εννοείται η καταβύθιση βαιμίτη σε σχέση με την καταβύθιση γιββοίτη.

**Πίνακας 6.1.3.** Ελεύθερη ενέργεια των αντιδράσεων μεταξύ  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  και καθενός από τα οξέα  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , οι οποίες οδηγούν σε βαιμίτη ή γιββοίτη στους 90 και 100°C

$\Delta G^0$ (kJ/mol οξέος)	Οξέα			
	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
	<b>T= 90°C</b>			
$\text{AlOOH}$	-86,4	-86,4	-172,9	-256,6
$\text{Al}(\text{OH})_3$		-74,6	-149,2	-221,2
	<b>T= 100°C</b>			
$\text{AlOOH}$	-87,9	-87,8	-175,7	-259,9
$\text{Al}(\text{OH})_3$		-75,4	-150,9	-222,9

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα πάντα με τα δεδομένα του ίδιου πίνακα, το  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ευνοεί περισσότερο την καταβύθιση  $\text{AlOOH}$  με τα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$  να ακολουθούν. Παρ' όλα αυτά, από την κρυσταλλογραφική ανάλυση των στερεών κατακρυσμωμάτων φάνηκε ότι η καταβύθιση κρυσταλλικού  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ευνοήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο μηχανισμό και την κινητική των αντιδράσεων [64] που συμμετέχουν στην καταβύθιση  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ή  $\text{AlOOH}$ . Όπως προαναφέρθηκε, σε υπέρκορα αργιλικά διαλύματα με συγκέντρωση  $\text{NaOH}$  ίδια με αυτή των διαλυμάτων Bayer ( $C_{\text{NaOH}}=3-6\text{M}$ ) το ανιόν  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  αποτελεί το κυρίαρχο ιόν. Σε τέτοιου είδους διαλύματα, τα μονομερή αυτά ιόντα του αργιλίου συμπυκνώνονται σχηματίζοντας ολιγομερή ιόντα αργιλίου όπως  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_8^{6-}$ , τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν στη δημιουργία του ουδέτερου ιόντος  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [115]. Όταν η συγκέντρωση του  $\text{NaOH}$  είναι ίση με 4M, όπως στα πειράματα που περιγράφονται στην παρούσα παράγραφο 6.1, ο γιββοίτης αποτελεί την κύρια φάση που καταβυθίζεται [115] ενώ και άλλες μελέτες [11,68] επιβεβαιώνουν τη δημιουργία γιββοίτη και μπαγερίτη από αλκαλικά μέσα.

Όσον αφορά στην καταβύθιση βαιμίτη, σε μελέτη των Petrovic et al [112], αναφέρεται ότι υπάρχει ισχυρή σχέση μεταξύ της ιοντικής ισχύος ενός διαλύματος και της σύνθεσης βαιμίτη στο διάλυμα αυτό. Μάλιστα, παρουσία μονοσθενών ιόντων (όπως στην περίπτωση των  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{Cl}^-$ ), γέλη  $\text{AlOOH}$  σχηματίζεται μόνο εφ' όσον επιτευχθεί μια κρίσιμη τιμή ιοντικής ισχύος. Η δράση των πολυσθενών ιόντων είναι περισσότερο πολύπλοκη και περιλαμβάνει ρόφηση, συμπλοκοποίηση με τα εν διαλύσει ιόντα αργιλίου και γεφύρωση μεταξύ σωματιδίων. Αυτή είναι και η περίπτωση των θειϊκών ανιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$  τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα δημιουργίας συμπλόκων με τα ιόντα αργιλίου σε σχέση με τα  $\text{Cl}^-$  και  $\text{NO}_3^-$  [108,113]. Όσον αφορά στο τρι-πρωτικό οξύ  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι ασθενές οξύ και πιθανώς η ιοντική ισχύς που μπορεί να επιτευχθεί σε pH 9 δεν ήταν αρκετή για την καταβύθιση βαιμίτη.

#### Μέσο μέγεθος σωματιδίων

Το μέσο μέγεθος των καταβυθισμένων σωματιδίων στους 90°C ακολούθησε τη σειρά  $\text{Cl-T90} > \text{N-T90} > \text{S-T90} > \text{P-T90}$ , με διαφορές μεταξύ τους της τάξης των 2μm. Παρ' όλο που ο χρόνος γήρανσης ήταν σύντομος και οι διαφορές στο μέσο μέγεθος σωματιδίων πολύ μικρές ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, είναι φανερό η επίδραση των διαφορετικών ανιόντων στο μέγεθος των σωματιδίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [112], για την ίδια ποσότητα οξέων που προστίθενται, το  $\text{HNO}_3$  οδηγεί σε μικρότερα σωματίδια από το  $\text{HCl}$ . Μελέτη των Castillo et al [111], αναφέρει επίσης

ότι τα ανιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  ευνοούν τη δημιουργία μικρότερων σωματιδίων σε σχέση με αυτά που δημιουργούνται παρουσία ανιόντων  $\text{Cl}^-$ . Στην περίπτωση του  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , παρ' όλο που πολύ λίγα σωματίδια μπόρεσαν να συλλεχθούν, το μέγεθός τους ήταν λίγο μικρότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα (Πίνακας 6.1.1).

Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης οδηγεί σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους [116]. Στη συγκεκριμένη πειραματική σειρά, αντίστοιχα συμπεράσματα δεν είναι δυνατό να προκύψουν, καθώς όπως προαναφέρθηκε, η καταβύθιση των στερεών πραγματοποιήθηκε πρακτικά στην ίδια θερμοκρασία των  $104\text{-}106^\circ\text{C}$ , με αποτέλεσμα το μέσο μέγεθος των σωματιδίων να παραμένει σχεδόν σταθερό. Εξαιρέση αποτελούν τα στερεά που καταβυθίστηκαν παρουσία  $\text{H}_3\text{PO}_4$  όπου η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στο μέγεθός τους είναι εμφανής (Πίνακας 6.1.1), και εξηγείται από τη διαφορά στη θερμοκρασία καταβύθισης ( $97$  και  $106^\circ\text{C}$ ).

### *Ρόφιση $\text{N}_2$ πέντε σημείων*

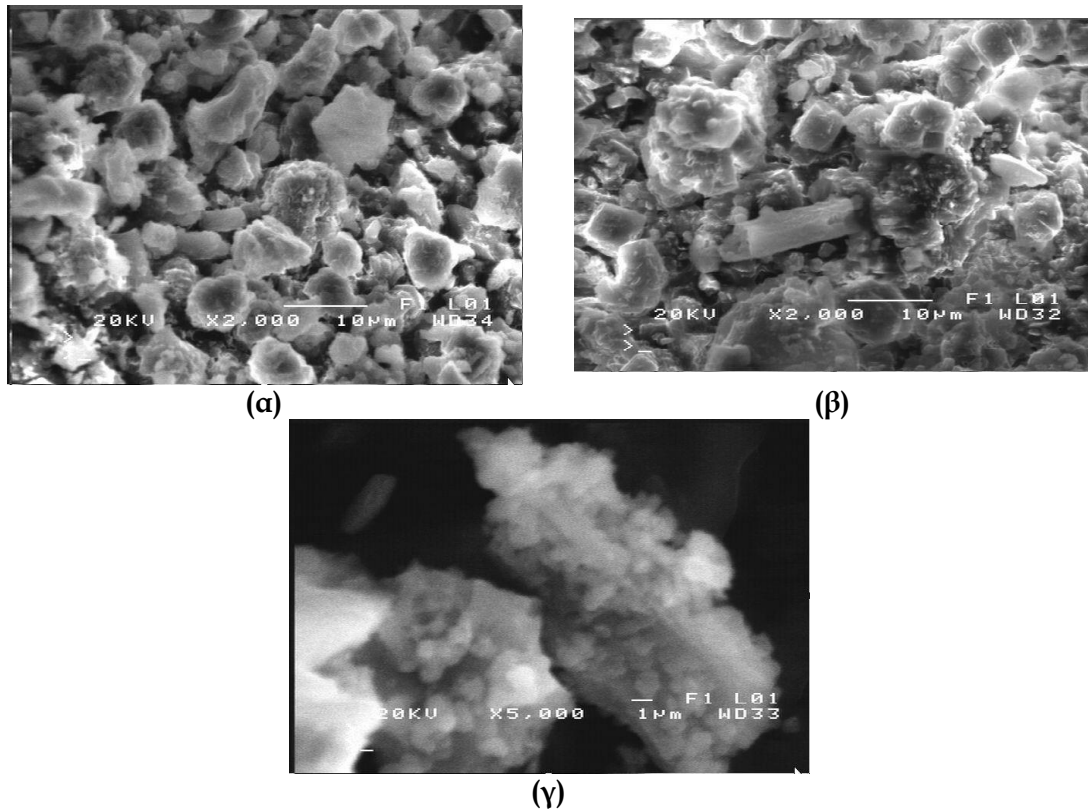
Η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων που καταβυθίστηκαν στους  $90^\circ\text{C}$  ήταν περίπου η ίδια στην περίπτωση των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  οξέων ( $162.8$  και  $159.9\text{m}^2/\text{g}$ , αντίστοιχα), ενώ το  $\text{HCl}$  οξύ οδήγησε σε στερεά με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ( $251\text{m}^2/\text{g}$ ). Το στερεό P-T90 παρουσίασε πολύ μικρή ειδική επιφάνεια συγκριτικά με το μέγεθός του (Πίνακας 6.1.1), καθώς λεπτομερή σωματίδια αναμένεται να έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια.

Αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης στους  $100^\circ\text{C}$  οδήγησε σε μείωση της ειδικής επιφάνειας των στερεών με τα  $\text{Cl-T100}$  να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μείωση.

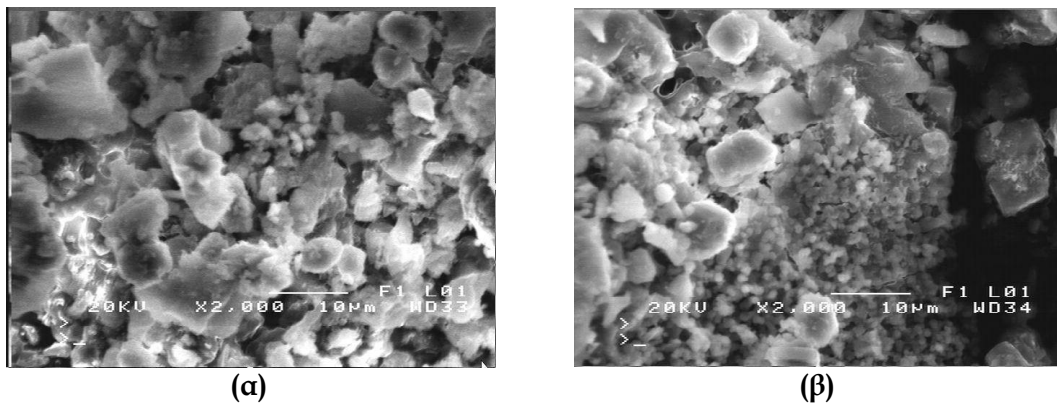
### *Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης*

Από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φαίνεται ότι τα σωματίδια που καταβυθίστηκαν στους  $90^\circ\text{C}$  παρουσία  $\text{HNO}_3$  είχαν σχήμα εξαγωνικών δίσκων (Σχήμα 6.1.2α), χαρακτηριστικό του γιββόιτη [1], φάσης που ταυτοποιήθηκε και από την κρυσταλλογραφική ανάλυση (Σχήμα 6.1.1α). Στους  $100^\circ\text{C}$  και για το ίδιο οξύ, παρατηρήθηκαν συσσωματώματα εξαγωνικών κρυστάλλων καθώς και επιμήκων πρισμάτων (Σχήμα 6.1.2β), με τα τελευταία να αναφέρεται ότι σχηματίζονται στην περίπτωση που ο γιββόιτης αναπτύσσεται σε αργιλικά διαλύματα [1]. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η δημιουργία μικρών σφαιρικών σωματιδίων στην επιφάνεια των επιμήκων (Σχήμα 6.1.2γ), γεγονός που υπονοεί την ύπαρξη μηχανισμού διάλυσης - επανακαταβύθισης.

Στην περίπτωση του  $\text{HCl}$  τα σωματίδια που καταβυθίστηκαν και στις δυο θερμοκρασίες είχαν ακανόνιστα σχήματα (Σχήμα 6.1.3), ενώ στη θερμοκρασία των  $100^\circ\text{C}$  παρουσιάστηκαν επίσης τόσο σφαιρικά σωματίδια όσο και εξαγωνικοί δίσκοι (Σχήμα 6.1.3β).

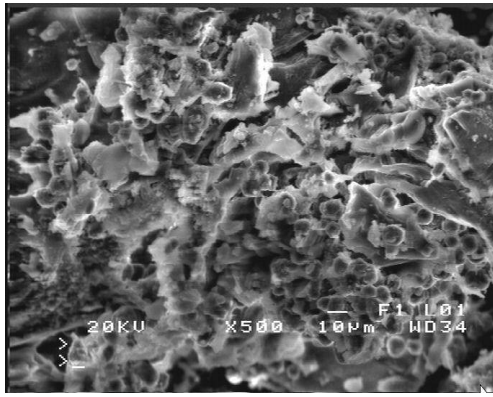


Σχήμα 6.1.2. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών N-T90 (α) και N-T100 (β, γ)

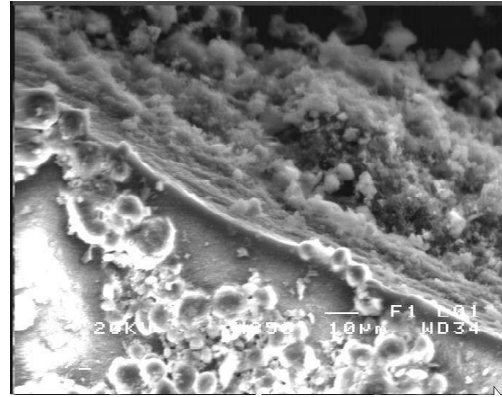


Σχήμα 6.1.3. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών (α) Cl-T90 και (β) Cl-T100

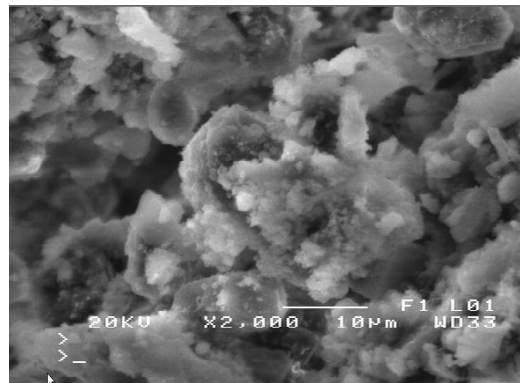
Τα σωματίδια που καταβύθιστηκαν στους 90°C παρουσία  $H_2SO_4$  ήταν επιμήκη και ενωμένα με μια γέλη (Σχήμα 6.1.4α) ενώ επάνω τους υπήρχαν σφαιρικά σωματίδια, εικόνα που επίσης έχει αναφερθεί και από άλλους μελετητές [113]. Αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης προκάλεσε αλλαγή της μορφολογίας των σωματιδίων αυτών, μετατρέποντας τις λείες επιφάνειές τους σε ανώμαλες, ενώ επίσης εμφανίστηκαν οι εξαγωνικοί δίσκοι που είναι χαρακτηριστικοί της δομής του γιββοίτη (Σχήμα 6.1.4γ).



(α)



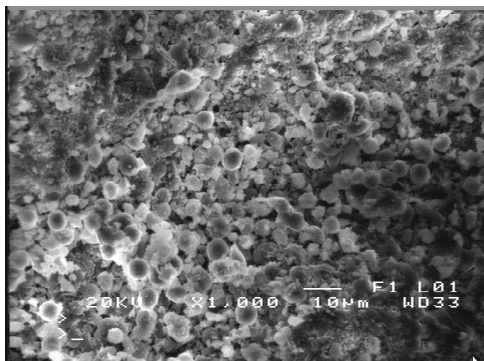
(β)



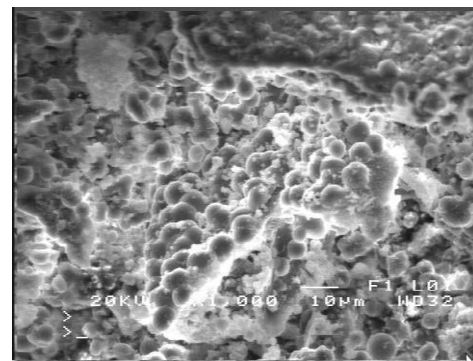
(γ)

Σχήμα 6.1.4. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών S-T90 (α,β) και S-T100 (γ)

Τέλος, τα σωματίδια που καταβυθίστηκαν παρουσία  $H_3PO_4$  οξέος στους  $90^\circ C$  ήταν σφαιρικά με λείες επιφάνειες (Σχήμα 6.1.5α), γεγονός που εξηγεί και την πολύ μικρή ειδική τους επιφάνεια. Αύξηση της θερμοκρασίας στους  $100^\circ C$  οδήγησε σε συσσωματώματα των σφαιρικών σωματιδίων (Σχήμα 6.1.5β), μορφολογία που έχει επίσης παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [49, 110].



(α)



(β)

Σχήμα 6.1.5. Φωτογραφίες ΗΜΣ των στερεών κατακρυσμωμάτων (α) P-T90 και (β) P-T100

#### 6.1.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων

Η μελέτη που περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους, αποκαλύπτει την επίδραση διαφορετικών ανιόντων και της θερμοκρασίας καταβύθισης στο είδος και στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδροξειδίων του αλουμινίου που καταβυθίζονται υδροθεμικά. Στις συνθήκες που περιγράφηκαν στην παρούσα πειραματική σειρά, η προσθήκη των διαλυμάτων  $HNO_3$ ,  $HCl$  και  $H_2SO_4$  σε ΥΑΔ

οδήγησε στην καταβύθιση μίγματος γιββοίτη-μπαγερίτη μικρής κρυσταλλικότητας, ενώ ταυτοποιήθηκε και μια φάση που μπορεί να αποδοθεί σε άμορφο ή νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη. Η παρουσία ιόντων  $\text{PO}_4^{3-}$  ευνόησε την καταβύθιση κυρίως μπαγερίτη χωρίς την εμφάνιση βαιμίτη.

Στους  $90^\circ\text{C}$ , η παρουσία των ιόντων  $\text{PO}_4^{3-}$  οδήγησε στη δημιουργία μικρών σφαιρικών σωματιδίων με λείες επιφάνειες, ενώ εξαγωνικά πλακίδια και επιμήκη σωματίδια δημιουργήθηκαν παρουσία των ανιόντων  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ . Αύξηση της θερμοκρασίας στους  $100^\circ\text{C}$  δεν επηρέασε το σχήμα των σωματιδίων προκάλεσε όμως τη συσσωμάτωσή τους και την ταυτόχρονη μείωση στις ειδικές τους επιφάνειες. Τέλος, φάνηκε ότι με μόνο στοιχείο τα θερμοδυναμικά δεδομένα δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη του είδους των ένυδρων αλουμινών που καταβυθίζονται από ΥΑΔ με προσθήκη διαφόρων οξέων, καθώς στη διαδικασία καταβύθισης εμπλέκονται η πιθανή δημιουργία συμπλόκων ιόντων με το αλουμίνιο, όπως συμβαίνει για παράδειγμα παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$ , καθώς και η ιοντική ισχύς του διαλύματος που προκύπτει από την προσθήκη του οξέος στο αργλικό διάλυμα που επηρεάζουν το μηχανισμό και άρα και την κινητική των αντιδράσεων.

Από τα οξέα που μελετήθηκαν, αυτό που παρουσίασε τη μεγαλύτερη δυσκολία διαχείρισης κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη του στο υπέρκορο αργλικό διάλυμα προκάλεσε μεγάλη ποσότητα ατμών που δεν ήταν δυνατό να υγροποιηθούν από έναν και μόνο ψυκτήρα ενώ παράλληλα προκλήθηκε έντονη ανατάραξη του πολφού με μικρή ποσότητα να «πετάγεται» στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Στην περίπτωση του  $\text{H}_3\text{PO}_4$  δυσκολίες εμφανίστηκαν στη συλλογή στερεών καθώς αυτά ήταν εξαιρετικά λεπτομερή και ήταν δύσκολος ο διαχωρισμός τους από την υγρή φάση, ακόμα και μετά από 40 λεπτά φυγοκέντρισης. Όσον αφορά στα οξέα  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ , αυτά δεν παρουσίασαν δυσκολίες κατά την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε.

Προβλήματα παρουσιάστηκαν επίσης από τα ηλεκτρόδια μέτρησης pH, το διάφραγμα και το γυάλινο περιβλήμα των οποίων καταστρεφόταν από το ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον των πειραμάτων, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η αγορά καινούργιων ηλεκτροδίων σχεδόν για κάθε πείραμα. Τέλος, ο σφαιρικός γυάλινος αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε μετά το τέλος των πειραμάτων είχε αχρηστευθεί καθώς μέρος του περιεχόμενου πυριτίου είχε διαλυθεί λόγω υψηλής αλκαλικότητας.

Η ακόλουθη σειρά πειραμάτων σχεδιάστηκε προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH, καθώς και του χρόνου και τρόπου γήρανσης στο είδος των ένυδρων αλουμινών που καταβυθίζονται από ΥΑΔ. Καθώς κανένα από τα οξέα που εξετάστηκαν δεν οδήγησε στην καταβύθιση καθαρού βαιμίτη επιλέχθηκε για την πειραματική αυτή σειρά το  $\text{HNO}_3$  καθώς οδηγεί στην καταβύθιση πιο λεπτομερών σωματιδίων σε σχέση με το  $\text{HCl}$ .

Καθώς στα πειράματα της επόμενης σειράς μελετήθηκε ο χρόνος γήρανσης, αποφασίστηκε αυτά να διεξαχθούν σε αντιδραστήρα από κράμα νικελίου (Inconel) και όχι σε γυάλινο αντιδραστήρα λόγω των προβλημάτων που προαναφέρθηκαν. Επίσης αποφασίστηκε η αλλαγή του ηλεκτροδίου με άλλο διαφορετικού οίκου το οποίο είχε πλαστικό περιβλήμα και σύμφωνα με τον κατασκευαστή άντεχε στο ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον των πειραμάτων.

## 6.2 Επίδραση θερμοκρασίας, pH, χρόνου και τρόπου γήρανσης στο είδος των ένυδρων αλουμινών που καταβυθίζονται από ΥΑΔ με προσθήκη $\text{HNO}_3$

### 6.2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα παράγραφο μελετάται η επίδραση του pH και της θερμοκρασίας στο είδος των υδροξειδίων του αργιλίου που καταβυθίζονται από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα με προσθήκη πυκνού  $\text{HNO}_3$ . Τα πειράματα καταβύθισης πραγματοποιήθηκαν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες για θερμοκρασίες 50, 70 και 90°C, και για τιμές pH μεταξύ 8 και 13 καθώς και για διάφορους χρόνους γήρανσης.

Από την σειρά πειραμάτων που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 6.1, φάνηκε ότι η προσθήκη νιτρικού οξέος σε ΥΑΔ σε θερμοκρασίες μεταξύ 90 και 100°C οδηγεί στην καταβύθιση μείγματος κρυσταλλικού γιββόιτη και μπαγερίτη καθώς και μιας άμορφης φάσης που μπορεί να αποδοθεί σε βαιμίτη. Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάζεται η επίδραση του pH, της θερμοκρασίας και του χρόνου και τρόπου γήρανσης στο είδος των ένυδρων αλουμινών που καταβυθίζονται κατά την προσθήκη διαλύματος  $\text{HNO}_3$  σε ΥΑΔ.

### 6.2.2 Αντιδραστήρια και Πειραματική Διαδικασία

Μόλις επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία (50, 70 και 90°C), προϋπολογισμένη ποσότητα πυκνού, καθαρού διαλύματος  $\text{HNO}_3$  10N προστέθηκε εφ'άπαξ στο ΥΑΔ ώστε το pH του να πέσει απότομα στην επιθυμητή τιμή. Οι τιμές οξύτητας που μελετήθηκαν ήταν από 8 έως το pH του ΥΑΔ σε κάθε θερμοκρασία. Τη στιγμή αυτή ( $t=0$ ) λήφθηκε δείγμα από τον πολφό, το οποίο διηθήθηκε ενώ ο εναπομείναντας πολφός συνέχισε να αναδεύεται για 2 ώρες υπό σταθερή θερμοκρασία και ανάδευση, χωρίς να γίνεται περαιτέρω ρύθμιση της οξύτητάς του. Πραγματοποιήθηκε επίσης και ένα «τυφλό» πείραμα σε κάθε θερμοκρασία, χωρίς δηλαδή την προσθήκη νιτρικού οξέος. Στο τέλος των πειραμάτων ( $t=2\text{h}$ ) ο πολφός διηθήθηκε άμεσα. Όσον αφορά στη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και στη μελέτη της μορφολογίας των στερεών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, αποφασίστηκε να γίνουν μόνο για τα στερεά εκείνα που η κρυσταλλογραφική τους ανάλυση θα έδειχνε καθαρό βαιμίτη. Για τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η κωδικοποίηση TXX-pHYZ-Zh, όπου T, η θερμοκρασία καταβύθισης, pH, το pH καταβύθισης και h ο χρόνος γήρανσης. Για παράδειγμα, ο κωδικός T50-pH9-2h, αντιστοιχεί στο δείγμα που καταβυθίστηκε στους 50°C, σε pH9 και λήφθηκε μετά από γήρανση 2 ωρών.

### 6.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στον ακόλουθο Πίνακα 6.2.1 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Στη στήλη 1 του πίνακα αυτού παρουσιάζεται το pH του ΥΑΔ στην αντίστοιχη θερμοκρασία (pH<sub>T</sub>). Όπως εξηγήθηκε και στην παράγραφο 6.1.3 η επίδραση της θερμοκρασίας στην οξύτητα του αλκαλικού διαλύματος είναι εξαιρετικά ισχυρή. Πράγματι, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) το pH του ΥΑΔ κυμάνθηκε μεταξύ 13.6-13.7, στους 50, 70 και 90°C πήρε τις τιμές 13, 12 και 11, αντίστοιχα.

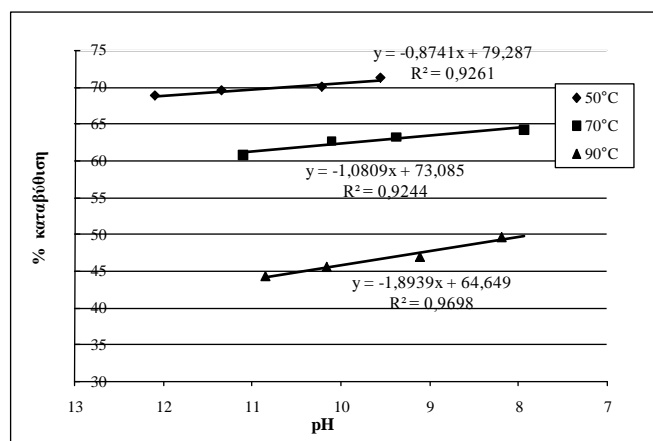
Τα ΥΑΔ είναι εξαιρετικά σταθερά διαλύματα. Παράλληλα, η ωθούσα δύναμη για την καταβύθιση υδροξειδίων ή όξυ-υδροξειδίων του αλουμινίου από τα διαλύματα αυτά

είναι αρκετά μεγάλη. Η σταθερότητα των διαλυμάτων αυτών φάνηκε και από τα τυφλά πειράματα της παρούσας πειραματικής σειράς, όπου η καταβύθιση στερεών φάσεων ήταν είτε αμελητέα (όπως στην περίπτωση των 50°C και 70°C) είτε εξαιρετικά μικρή (όπως στην περίπτωση των 90°C). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [64,67,117], η φαινομενική σταθερότητα των υπέρκορων αργλικών διαλυμάτων μπορεί να καταστραφεί με την προσθήκη φύτρων βαιμίτη ή γιββσίτη με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού καταβύθισης. Όπως παρατηρήθηκε και από την προηγούμενη σειρά πειραμάτων που περιγράφηκε στην παράγραφο 6.1 η σταθερότητα των διαλυμάτων αυτών μπορεί να καταστραφεί και με την προσθήκη οξέων. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.2.1 φαίνεται ότι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας το ποσοστό καταβύθισης, το οποίο υπολογίστηκε από τη συγκέντρωση του  $Al_2O_3$  στο αρχικό ΥΑΔ διάλυμα και στο τέλος των πειραμάτων, αυξήθηκε σημαντικά με την προσθήκη νιτρικού οξέος. Μάλιστα, υπό τις ίδιες συνθήκες οξύτητας και χρόνου γήρανσης, αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση του ποσοστού καταβύθισης (Σχήμα 6.2.1). Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα που διεξήχθησαν στους 50°C και pH 9, το ποσοστό καταβύθισης μετά από 2 ώρες γήρανσης άγγιξε το 72% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στους 70°C ήταν 63% και στους 90°C μόνο 47%. Η μειωμένη καταβύθιση με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαλυτότητας των υδροξειδίων και οξυ- υδροξειδίων του αργιλίου με τη θερμοκρασία [60, 118]. Τέλος, το χαμηλότερο pH καταβύθισης ευνόησε μεγαλύτερα ποσοστά καταβύθισης, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2.1.

**Πίνακας 6.2.1.** Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών <sup>1)</sup> pH αμέσως μετά την προσθήκη του διαλύματος  $HNO_3$  (t=0), <sup>2)</sup> pH στο τέλος των πειραμάτων (t=2h)

Θερμοκρασία (°C)	pH <sub>T</sub>	Όγκος $HNO_3$ 10N (ml)	pH <sub>αρχικό</sub> <sup>1)</sup>	pH <sub>τελικό</sub> <sup>2)</sup>	% ποσοστό καταβύθισης
50	13,06	51,28	9,56	13,25	71,20
	12,98	51,22	10,22	13,1	69,96
	12,97	51,20	11,35	12,78	69,46
	12,91	46,80	12,10	12,82	68,75
	12,73	0,00	12,73	12,73	0,09
70	11,88	51,30	7,94	12,54	64,24
	11,98	51,40	9,38	-	63,15
	11,76	50,00	10,11	12,45	62,63
	11,93	47,60	11,11	12,10	60,66
	11,91	0,00	11,91	11,90	1,19
90	11,24	51,85	8,19	11,31	49,49
	11,26	51,20	9,11	11,28	46,84
	11,40	51,00	10,16	11,52	45,48
	11,94	50,00	10,85	11,82	44,24
	11,22	0,00	11,22	-	13,23

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.1 φαίνεται επίσης ότι, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και την τιμή του pH μετά την προσθήκη του νιτρικού οξέος, η οξύτητα του διαλύματος επέστρεψε στην αρχική της τιμή. Εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής δόθηκε στην παράγραφο 6.1.3.



**Σχήμα 6.2.1.** Μεταβολή του ποσοστού καταβύθισης με τη θερμοκρασία και την οξύτητα. Το ποσοστό καταβύθισης υπολογίστηκε για χρόνο γήρανσης του πολφού 2 ώρες υπό σταθερή θερμοκρασία και ανάδευση, χωρίς ρύθμιση του pH.

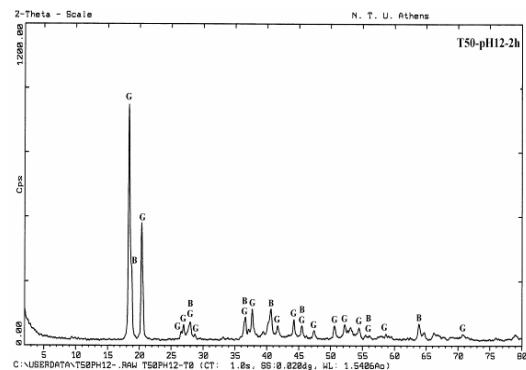
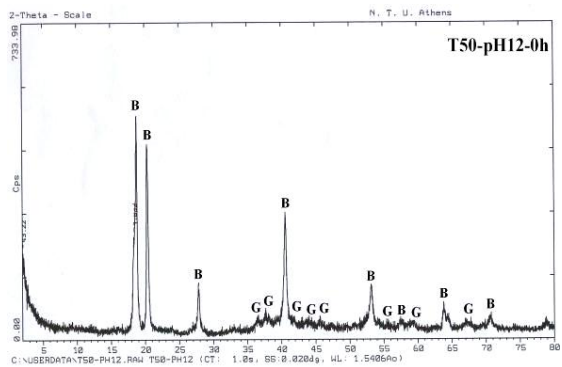
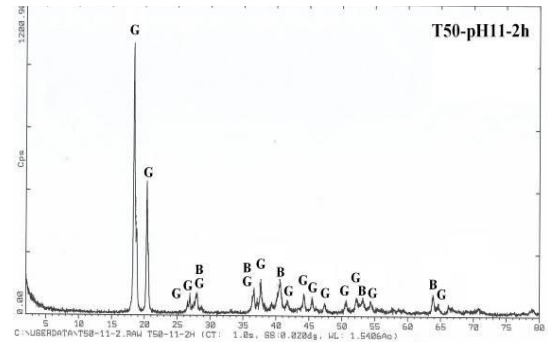
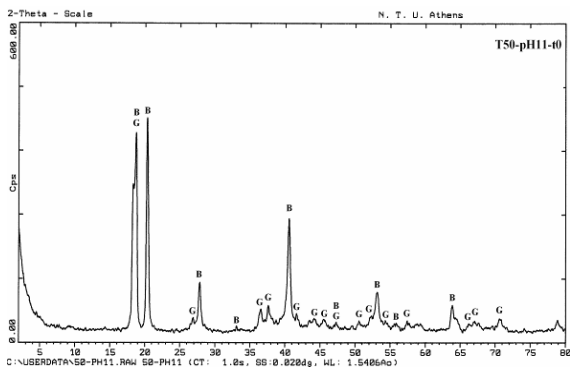
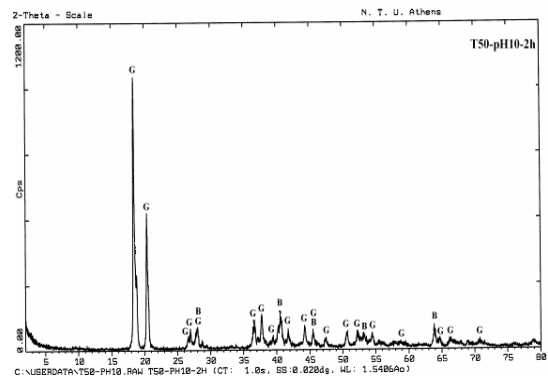
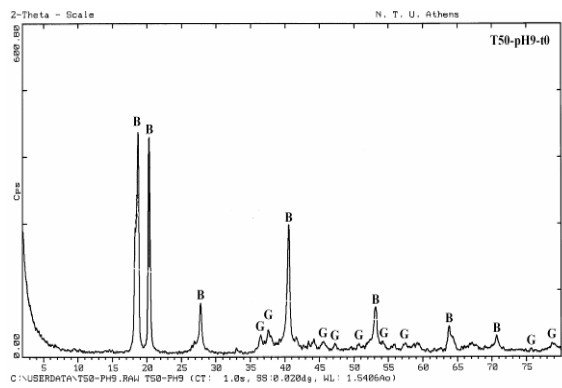
### Κρυσταλλογραφική Ανάλυση

Στα ακόλουθα Σχήματα 6.2.2, 6.2.3 και 6.2.4, παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 50°C, 70°C και 90°C, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2.2, στους 50°C και αμέσως μετά την προσθήκη νιτρικού οξέος ( $t=0$ ), ανεξάρτητα από την οξύτητα οι φάσεις που ταυτοποιήθηκαν ήταν κρυσταλλικός μπαγερίτης ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) και γιββόιτης ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) χαμηλής κρυσταλλικότητας. Μετά από 2 ώρες γήρανσης, η κρυσταλλικότητα του μίγματος αυξήθηκε, με παράλληλη μετατροπή του μπαγερίτη σε γιββόιτη ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ). Υπό αυτές τις συνθήκες καταβύθισης, δεν υπήρχε καμία ένδειξη σχηματισμού βαιμίτη. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία [1], όπου αναφέρεται ότι στη σειρά των αντιδράσεων «άλας του αργιλίου  $\rightarrow$  ζελατινώδες υδροξείδιο  $\rightarrow$  κρυσταλλικό τρι-υδροξείδιο» ο μπαγερίτης είναι η πρώτη κρυσταλλική φάση που σχηματίζεται ενώ η γήρανση στο μητρικό πολφό παρουσία NaOH οδηγεί στη μετατροπή του μπαγερίτη σε γιββόιτη.

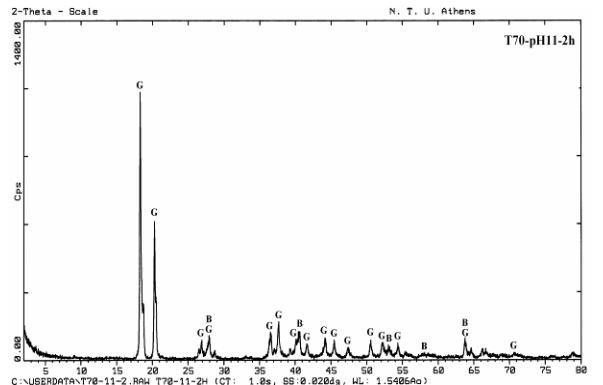
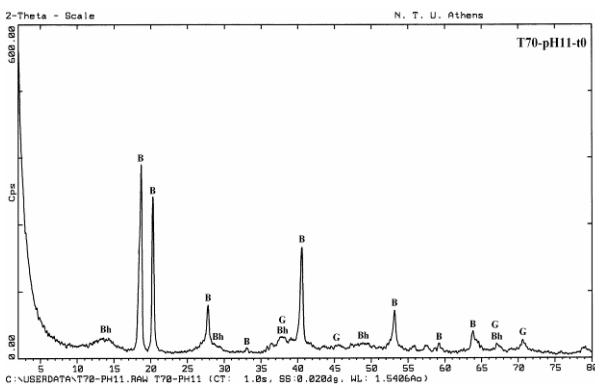
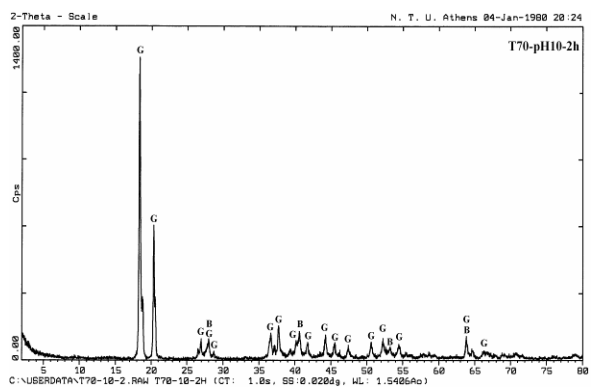
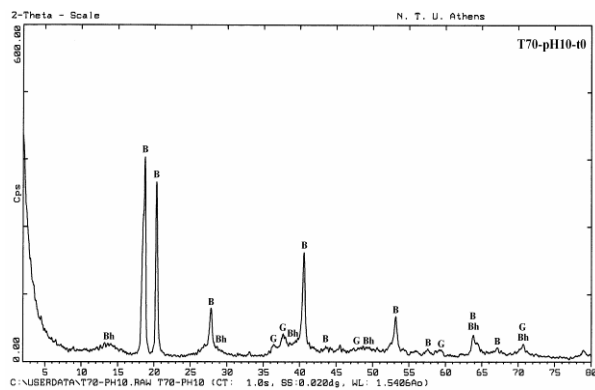
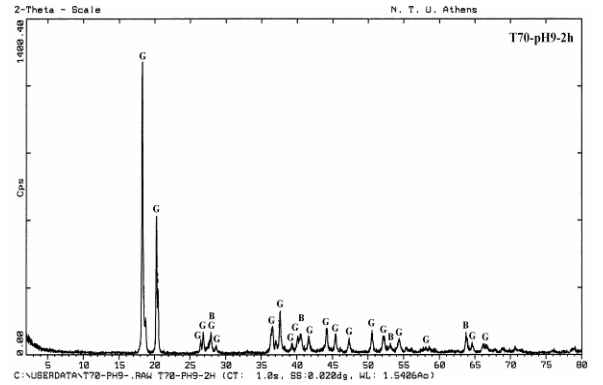
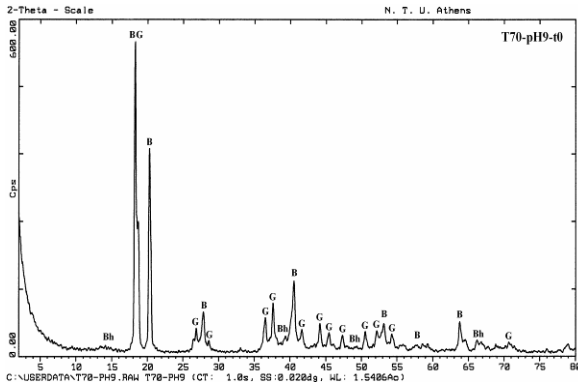
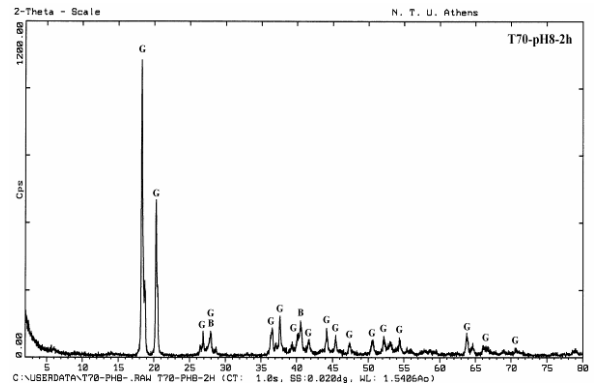
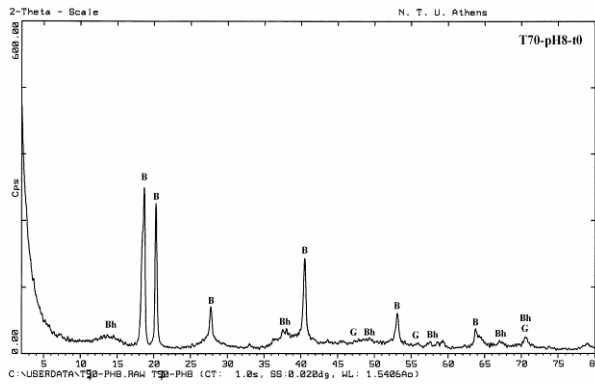
Στους 70°C (Σχήμα 6.2.3) αμέσως μετά την προσθήκη νιτρικού οξέος ( $t=0$ ), καταβυθίστηκε κυρίως πολύ καλά κρυσταλλωμένος μπαγερίτης μαζί με μικρή ποσότητα γιββόιτη, καθώς και μιας άμορφης φάσης που θα μπορούσε να αποδοθεί σε βαιμίτη, όπως φαίνεται από την ευρεία κορυφή που εμφανίστηκε για γωνία  $2\theta \approx 14^\circ$ . Μετά από 2 ώρες γήρανσης, όπως και στην περίπτωση των 50°C, τόσο η άμορφη φάση (βαιμίτης) όσο και ο μπαγερίτης μετατράπηκαν σε πολύ καλά κρυσταλλωμένο γιββόιτη.

Στους 90°C (Σχήμα 6.2.4) άμορφος βαιμίτης και κρυσταλλικός γιββόιτης, ταυτοποιήθηκαν ακόμα και 2 ώρες μετά την καταβύθιση ανεξάρτητα από το pH. Η κύρια φάση ήταν και σε αυτή την περίπτωση κρυσταλλικός γιββόιτης. Τέλος, η ταυτοποίηση βαιμίτη στις υψηλές θερμοκρασίες συνάδει με την άποψη ότι απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για το σχηματισμό βαιμίτη [1] γεγονός που σημαίνει μηχανισμό καταβύθισης με υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης [64].

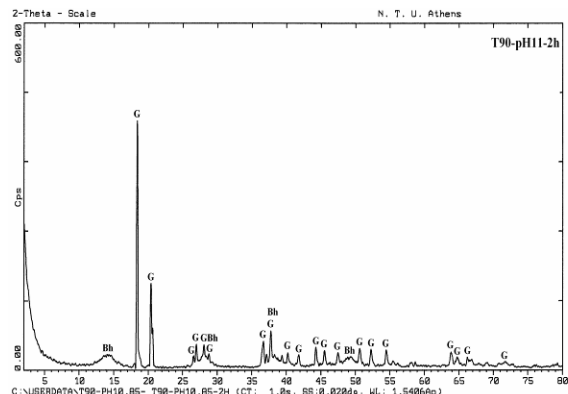
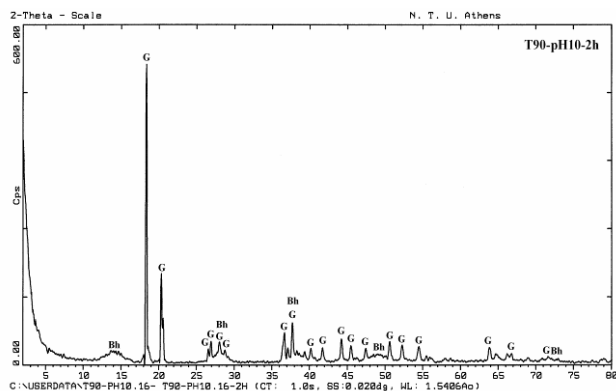
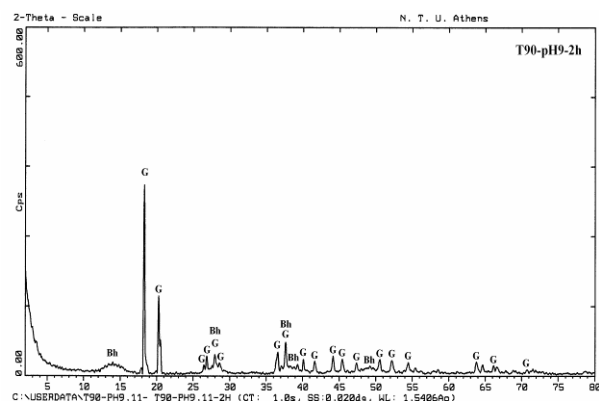
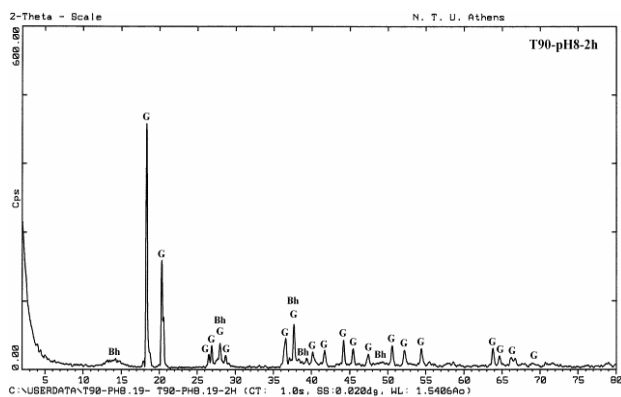




Σχήμα 6.2.2. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 50°C (G: γιββοίτης, B: Μπλαγερίτης)



Σχήμα 6.2.3. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 70°C (G: γιββοίτης, B: Μλαγερίτης, Bh: βαιμίτης)



**Σχήμα 6.2.4.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 90°C (G: γιββοίτης, B: Μπλαγερίτης, Bh: βαιμίτης).

#### Μέσο μέγεθος σωματιδίων

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που καταβυθίστηκαν κατά τη διάρκεια των προαναφερθέντων πειραμάτων, παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2.2.

**Πίνακας 6.2.2.** Μέσο μέγεθος σωματιδίων των στερεών αμέσως μετά την προσθήκη HNO<sub>3</sub> (t = 0h) και στο τέλος των πειραμάτων (t = 2h)

Δείγμα	t = 0h	t = 2h
	Μέσο μέγεθος σωματιδίων d <sub>50</sub> (μm)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων d <sub>50</sub> (μm)
T50-pH9	< 0.1	3.99
T50-pH10	< 0.1	4.26
T50-pH11	< 0.1	4.09
T50-pH12	< 0.1	4.55
T70-pH8	< 0.1	6.71
T70-pH9	< 0.1	10.03
T70-pH10	< 0.1	4.33
T70-pH11	< 0.1	5.64
T90-pH8	< 0.1	14.75
T90-pH9	< 0.1	29.81
T90-pH10	< 0.1	26.45
T90-pH11	< 0.1	25.88

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.2 δείχνουν ότι τα πρώτα σωματίδια που καταβυθίστηκαν αμέσως μετά την προσθήκη HNO<sub>3</sub> (t = 0h), είχαν μέγεθος μικρότερο από 0.1μm. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε με τη γήρανση,

εξέλιξη απολύτως λογική αφού πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί όταν όλη η καταβυθισμένη ύλη συγκεντρωθεί σε ένα και μοναδικό σωματίδιο [119]. Η θετική επίδραση της γήρανσης στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται και με σύγκριση των αντίστοιχων τιμών για το στερεό T90-pH9 (Πίνακας 6.2.2) της παρούσας πειραματικής σειράς και του N-T90 της προηγούμενης (Πίνακας 6.1.2). Τα δύο αυτά δείγματα διαφέρουν μόνο ως προς το χρόνο γήρανσης: έτσι, αύξηση του χρόνου γήρανσης από 5 λεπτά σε 2 ώρες υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και οξύτητας, οδήγησε σε αύξηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του στερεού από 13,4μm σε 29,81μm.

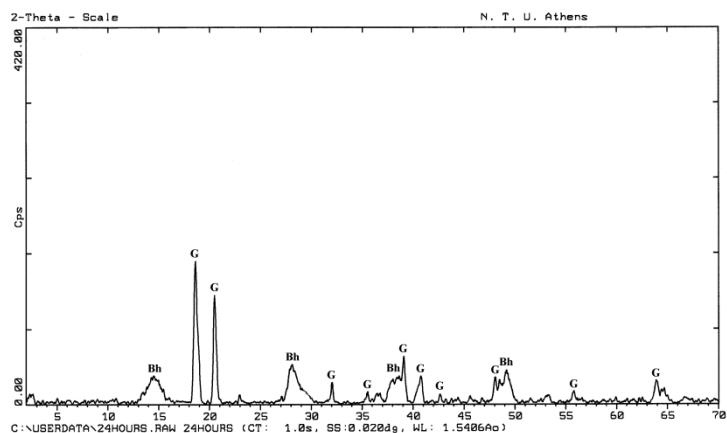
Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων είχε άμεση εξάρτηση και από τη θερμοκρασία, με την αύξησή της να ευνοεί τη δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων, γεγονός που είναι σε συμφωνία και με άλλες μελέτες [21].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καταβύθισης έδειξαν την εμφάνιση ίχνων βαιμίτη χαμηλής κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 70°C και αμέσως μετά την προσθήκη του οξέος. Τα ίχνη αυτά του βαιμίτη ανακρυσταλλώθηκαν σε γιββοίτη με γήρανση στους 70°C, όμως στους 90°C ο βαιμίτης ήταν δυνατό να ταυτοποιηθεί ακόμα και μετά από 2 ώρες γήρανσης. Στα πειράματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα παράγραφο, η γήρανση στο μητρικό πολφό πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες μη ελεγχόμενης οξύτητας. Δεδομένης της αρνητικής επίδρασης των ιόντων OH<sup>-</sup> στην καταβύθιση βαιμίτη [64, 67] θεωρήθηκε σκόπιμο να επαναληφθεί ένα πείραμα καταβύθισης στους 90°C, αυτή τη φορά υπό σταθερές συνθήκες οξύτητας κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Για το πείραμα αυτό επιλέχθηκε η τιμή pH9.

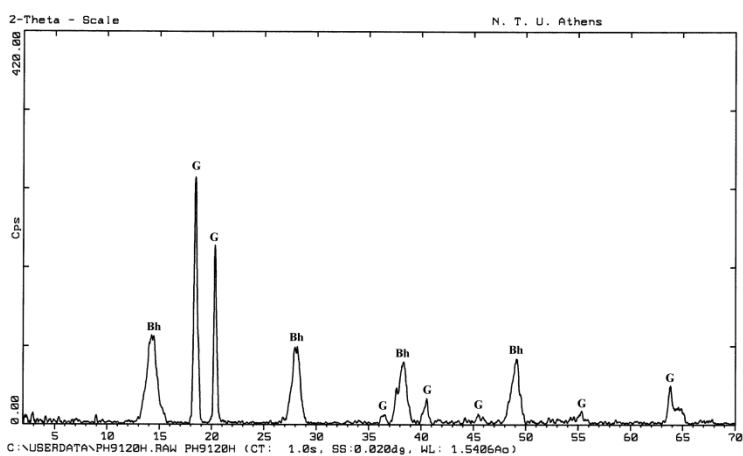
Έτσι, επαναλήφθηκε το πείραμα των 90°C σε pH9, μόνο που η τιμή της οξύτητας ρυθμιζόταν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων στην τιμή 9 με συνεχή προσθήκη διαλύματος HNO<sub>3</sub> με χρήση αυτόματου τιτλοδότη της εταιρείας METROHM titrator 702 SM. Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε σε σφαιρικό γυάλινο αντιδραστήρα, το κάλυμμα του οποίου είχε άνοιγμα που διευκόλυνε τη χρήση του αυτόματου τιτλοδότη, κάτι που δεν ήταν δυνατό με χρήση του αντιδραστήρα Inconel, καθώς όπως προαναφέρθηκε το κάλυμμα του ήταν ιδιοκατασκευή και είχε περιορισμένο αριθμό ανοιγμάτων λόγω μικρής διαμέτρου. Εξ' άλλου η σταθερή τιμή οξύτητας (pH9) που διεξήχθη το πείραμα αυτό δεν ήταν ικανή να καταστρέψει τον αντιδραστήρα.

Το πρώτο δείγμα λήφθηκε τη στιγμή όπου το pH σταθεροποιήθηκε στην τιμή 9 και ο αυτόματος τιτλοδότης σταμάτησε να προσθέτει HNO<sub>3</sub>, δηλαδή περίπου 1h και 30 λεπτά μετά την προσθήκη της αρχικής ποσότητας HNO<sub>3</sub> που προστέθηκε απότομα. Δείγματα ελήφθησαν ακόμα σε τακτά χρονικά διαστήματα καθ' όλη τη διάρκεια της γήρανσης, η οποία διήρκεσε 2 εβδομάδες.

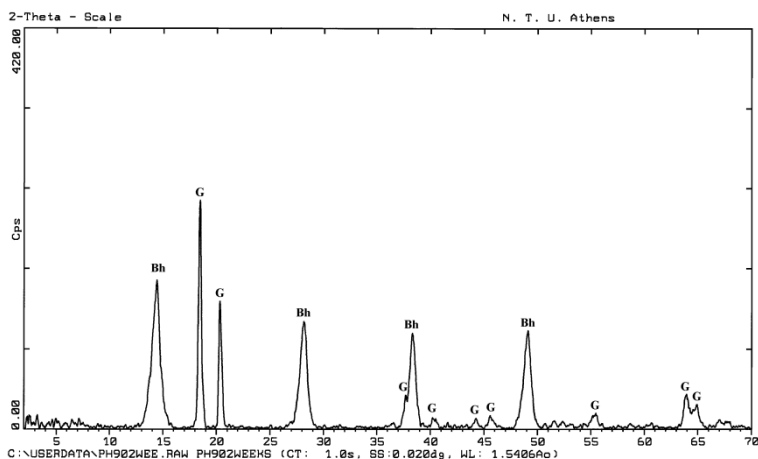
Η κρυσταλλογραφική μελέτη των στερεών που καταβυθίστηκαν σε διάφορους χρόνους γήρανσης και για σταθερή τιμή pH9, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2.5. Από τα κρυσταλλογραφικά αυτά διαγράμματα φαίνεται ότι στους 90°C και για σταθερό pH 9 εκτός από τον κρυσταλλικό γιββοίτη ταυτοποιήθηκε και άμορφος/ νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης, ακόμα και μετά από 24 ώρες γήρανσης. Μάλιστα, αύξηση του χρόνου γήρανσης, οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση της κρυσταλλικότητας του βαιμίτη.



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 6.2.5.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στους 90°C και σταθερό pH9 για γήρανση (α) 24 ώρες, (β) 120 ώρες, (γ) 2 εβδομάδες (G: γιββοσίτης, B: Μλαγερίτης, Bh: βαμιτίτης)

#### 6.2.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους προκύπτει ότι:

Α. Η απότομη μεταβολή του pH ενός ΥΑΔ οδηγεί σε καταβύθιση στερεού, το είδος του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία: στους 50°C το στερεό αυτό είναι κρυσταλλικός μπαγερίτης, ενώ στους 70°C και 90°C είναι μείγμα κρυσταλλικού μπαγερίτη -άμορφου βαιμίτη και κρυσταλλικού γιββοίτη-άμορφου βαιμίτη, αντίστοιχα.

Β. Η γήρανση των στερεών αυτών σε σταθερή θερμοκρασία για 2 ώρες, οδήγησε στην μετατροπή του μπαγερίτη σε κρυσταλλικό γιββοίτη. Στην περίπτωση των 70°C τα ίχνη άμορφου βαιμίτη μετασηματίστηκαν και αυτά σε κρυσταλλικό γιββοίτη μετά από δύο ώρες γήρανση, κάτι που δε συνέβη στους 90°C όπου ταυτοποιήθηκε και άμορφος/νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτη.

Γ. Γήρανση των στερεών στο μητρικό διάλυμα υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (90°C) και οξύτητας (pH9), είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικότητας του βαιμίτη και διατήρηση της κρυσταλλικότητας του γιββοίτη.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά. Όπως αναφέρθηκε στη θεωρία, σήμερα ο βαιμίτης ο οποίος αποτελεί πρόδρομη φάση για τη σύνθεση αλουμινών υψηλής προστιθέμενης αξίας, παράγεται από πολύ ακριβά συνθετικά διαλύματα αλάτων του αργιλίου. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα παράγραφο, φαίνεται ότι υπάρχει ανοικτό πεδίο για την ανάπτυξη νέων διαδικασιών παραγωγής βαιμίτη από φτηνές πρώτες ύλες, όπως είναι τα αργιλικά διαλύματα που προκύπτουν κατά τη διεργασία Bayer.

Βέβαια, με τη συγκεκριμένη πειραματική διεργασία δεν ήταν δυνατή η καταβύθιση καθαρού βαιμίτη αλλά μίγματος γιββοίτη/βαιμίτη. Στην προσπάθειά μας να εξετάσουμε όλες τις παραμέτρους που επιδρούν στην καταβύθιση υδροξειδίων του αργιλίου από ΥΑΔ αποφασίστηκε να μελετηθεί και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ανάμιξη των διαλυμάτων αυτών.

## 6.3 Επίδραση του τρόπου προσθήκης του $\Delta/\tau$ ος $\text{HNO}_3$ στο ΥΑΔ

### 6.3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα παράγραφο μελετάται η επίδραση του τρόπου με τον οποίο προστέθηκε το διάλυμα  $\text{HNO}_3$  στο ΥΑΔ στη φύση των στερεών που καταβυθίζονται. Δύο είναι οι σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν προς αυτή την κατεύθυνση. Στην πρώτη σειρά («κρύα» καταβύθιση), η εφ'άπαξ προσθήκη του οξέος στο ΥΑΔ πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ακολούθησε η θέρμανση του πολφού, σε αντίθεση με τις προηγούμενες σειρές πειραμάτων όπου η εφ'άπαξ προσθήκη έγινε εν θερμώ. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (τιτλοδότηση με σταθερό ρυθμό) η προσθήκη του οξέος στο ΥΑΔ μέχρι την επιθυμητή τιμή οξύτητας έγινε εν θερμώ αλλά με σταθερό ρυθμό και όχι εφ'άπαξ. Οι δύο αυτές διαφορετικές διαδικασίες ανάμειξης των αντιδραστηρίων επιλέχθηκε να μελετηθούν βάσει προγενέστερων εργασιών [25,109].

### 6.3.2 Πειραματική διαδικασία

#### α) «Κρύα» καταβύθιση

Στο ΥΑΔ προστέθηκαν εφ'άπαξ 50,099ml διαλύματος  $\text{HNO}_3$  10N σε θερμοκρασία δωματίου ( $28^\circ\text{C}$ ), ώστε η οξύτητα του διαλύματος να μειωθεί στο pH9. Τη στιγμή της προσθήκης η θερμοκρασία του πολφού αυξήθηκε στους  $45^\circ\text{C}$ , λόγω της εξώθερμης αντίδρασης εξουδετέρωσης, ενώ με συνεχόμενη θέρμανση έφτασε στους  $90^\circ\text{C}$  και διατηρήθηκε σε αυτή την τιμή με τη βοήθεια ρυθμιστή PID. Δείγματα ελήφθησαν κατά τη χρονική στιγμή μηδέν (αμέσως μετά την προσθήκη του οξέος), καθώς και 2, 24 και 48ώρες μετά. Το τελευταίο δείγμα λήφθηκε μετά από μια εβδομάδα. Η γήρανση του πολφού πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή θερμοκρασία ( $90^\circ\text{C}$ ) χωρίς περαιτέρω ρύθμιση της οξύτητας.

#### β) Τιτλοδότηση του ΥΑΔ με $\text{HNO}_3$ με σταθερό ρυθμό

Σε αντίθεση με τα πειράματα απότομης εξουδετέρωσης του ΥΑΔ, στο πείραμα αυτό η προσθήκη του  $\text{HNO}_3$  έγινε με ένα μέτριο και σταθερό ρυθμό 3ml/min μέχρι την πλήρη εξουδετέρωση του ΥΑΔ. Ο ρυθμός ρυθμίστηκε με δοσομετρητή DOSIMAT 600 της εταιρείας Metrohm. Επιπλέον, προκειμένου οι μεταβολές της οξύτητας κατά την τιτλοδότηση να είναι μετρήσιμες, επιλέχθηκε η συγκέντρωση του οξέος να είναι 2N, χαμηλότερη δηλαδή από 10N που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα. Μετά την εξουδετέρωση του διαλύματος ακολούθησε γήρανση του πολφού στους  $90^\circ\text{C}$  υπό ανάδευση και σταθερό pH6.

Και στα δύο πειράματα, ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με διήθηση. Στα στερεά δείγματα έγινε μόνο κρυσταλλογραφική ανάλυση.

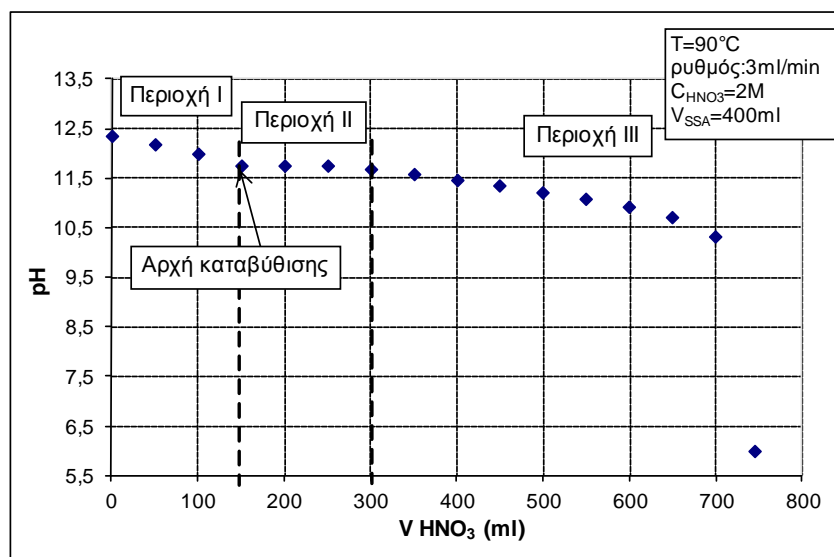
### 6.3.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### α) «Κρύα» καταβύθιση

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση των στερεών που συλλέχθηκαν, έδειξε ότι η φάση που καταβυθίστηκε κατά τη χρονική στιγμή μηδέν αντιστοιχεί σε μπαγερίτη, ενώ η γήρανση του πολφού οδήγησε από τις πρώτες δύο ώρες στην πλήρη μετατροπή του μπαγερίτη σε κρυσταλλικό γιββσίτη.

## β) Τιτλοδότηση του ΥΑΔ με HNO<sub>3</sub> με σταθερό ρυθμό

Στο ακόλουθο Σχήμα 6.3.1 καταγράφεται η μείωση του pH του ΥΑΔ κατά τη σταδιακή προσθήκη HNO<sub>3</sub> 2N στους 90°C υπό σταθερή ανάδευση.



Σχήμα 6.3.1. Καμπύλη τιτλοδότησης ΥΑΔ (120g/l Na<sub>2</sub>O, 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) με HNO<sub>3</sub> 2N στους 90°C και ρυθμό προσθήκης 3ml/min

Παρατηρώντας την καμπύλη τιτλοδότησης του Σχήματος 6.3.1, φαίνονται 3 διακριτές περιοχές. Η Περιοχή I, αποτελεί την περιοχή όπου η εξέλιξη της εξουδετέρωσης μπορεί πλήρως να προβλεφθεί από την αυθόρμητη χημική αντίδραση μεταξύ των προστιθέμενων πρωτονίων λόγω προσθήκης του οξέος και των ελεύθερων υδροξυλιόντων του ΥΑΔ. Το τέλος της Περιοχής I σηματοδοτείται στην τιμή pH 11.75, όπου πραγματοποιείται η έναρξη της καταβύθισης υδροξειδίων του αργιλίου. Μάλιστα, στην τιμή αυτή της οξύτητας, το ΥΑΔ θόλωσε σημαντικά. Επιπλέον, σε

αυτή την τιμή pH η ικανότητα διατήρησης του pH  $\left(\frac{\partial C_{HNO_3}}{\partial pH}\right)$  του ΥΑΔ αυξήθηκε

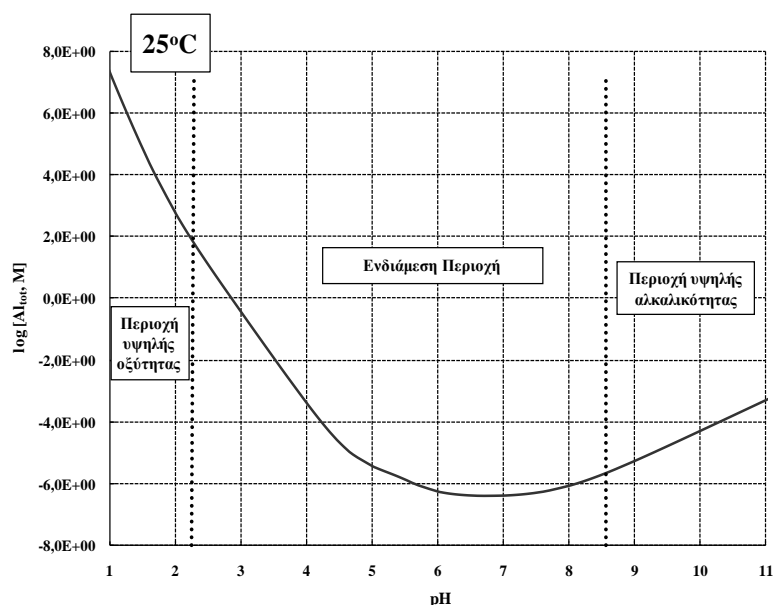
απότομα, καθορίζοντας με τον τρόπο αυτό την έναρξη της διαδικασίας καταβύθισης και την αρχή της Περιοχής II. Στην περιοχή αυτή, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6.3.1, το pH ήταν σχεδόν σταθερό υποδηλώνοντας την υψηλή ικανότητα διατήρησης της οξύτητας από το ΥΑΔ. Προφανώς στην περιοχή αυτή, και εάν θεωρήσουμε ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες τα μοναδικά είδη που ήταν παρόντα στο ΥΑΔ ήταν αυτά του Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> [64, 68, 109,120-122], ο ρυθμός προσθήκης των πρωτονίων ήταν ίσος με το ρυθμό παραγωγής υδροξυλιόντων σύμφωνα με την Εξίσωση 6.3.1:



Στην Περιοχή II, η μετατροπή της αρχικά θολής φάσης σε λευκό κατακρύμνισμα ήταν καθαρά ορατή, υποδηλώνοντας τη δημιουργία στερεών σωματιδίων στη υγρή φάση. Στην Περιοχή III, η καταβύθιση συνεχίστηκε καθώς το pH μειωνόταν με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό. Στη περιοχή αυτή, πιθανώς ο ρυθμός προσθήκης των πρωτονίων ήταν υψηλότερος από το ρυθμό παραγωγής υδροξυλιόντων (εξίσωση 6.3.1), υποδηλώνοντας τη συνεχή μείωση του ρυθμού καταβύθισης. Την ίδια στιγμή, ο πολφός έγινε περισσότερο ιξώδης αποδεικνύοντας τη μαζική καταβύθιση υδροξειδίων του αργιλίου. Το γεγονός αυτό φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 6.3.1 από την απότομη πτώση της τιμής του pH από 10.5 σε 6, το οποίο αντιστοιχεί στη περιοχή



της μικρότερης διαλυτότητας του αργιλίου [1,118], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.3.2.



Σχήμα 6.3.2. Καμπύλη διαλυτότητας Al στο διμερές σύστημα  $Al(OH)_3-H_2O$  στους 25°C

Από την κρυσταλλογραφική ανάλυση των καταβυθισμένων σωματιδίων προέκυψε η σύνθεση μιας και μοναδικής πολύ καλά κρυσταλλικής φάσης γιββσίτη, η οποία παρέμεινε ακόμα και μετά από 1 εβδομάδα γήρανσης στο μητρικό υγρό.

#### 6.3.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα πειραματική σειρά μελετήθηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι ανάμιξης των αντιδραστηρίων. Στην πρώτη, η ανάμιξή τους έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στη δεύτερη η ανάμιξη έγινε εν θερμώ αλλά υπό σταθερό ρυθμό προσθήκης. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως δεν ήταν δυνατή η καταβύθιση βαιμίτη, ενώ οι πειραματικές συνθήκες ευνόησαν την καταβύθιση κρυσταλλικού μίγματος γιββσίτη/μπαγερίτη.

#### 6.4 Συμπεράσματα από τα πειράματα «αλκαλικού δρόμου»

Εκτός από την πειραματική δουλειά που παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους, πραγματοποιήθηκαν και άλλα πειράματα που αφορούσαν π.χ. στη χρήση CO<sub>2</sub> ως μέσο αποσταθεροποίησης του ΥΑΔ, στη χρήση μικροκυμάτων, στον ψεκασμό του ΥΑΔ σε φύλλο αλουμινίου σε θερμοκρασία 90°C, στη χρήση διαλύματος HNO<sub>3</sub> χαμηλότερης συγκέντρωσης από 10N καθώς και στη μελέτη της γήρανσης του πολφού που προέκυψε με καταβύθιση υπό διάφορες τιμές σταθερού pH. Τα πειράματα αυτά αποφασίστηκε να μην παρουσιάστούν αναλυτικά καθώς δεν προσέφεραν τίποτα καινούργιο στα μέχρι τώρα αποτελέσματα. Από όλα τα πειράματα προέκυψε ότι η καταβύθιση καθαρού βαιμίτη από ΥΑΔ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες δεν είναι εφικτή. Στον Πίνακα 6.4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με αποσταθεροποίηση ΥΑΔ.

Από την άλλη μεριά, πληθώρα βιβλιογραφικών πηγών [8, 10, 14] αναφέρει ότι καθαρός γ-AlOOH μπορεί να συντεθεί από την εξουδετέρωση αλάτων του αργιλίου (κυρίως Al(NO)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO)<sub>4</sub>) σε θερμοκρασίες μεταξύ 30°C και 80°C. Η διαφορά μεταξύ των μελετών που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία και αυτών που περιγράφονται στις προηγούμενες παραγράφους, είναι ότι στη πρώτη περίπτωση πηγή Al αποτελούν διαλύματα αλάτων του αργιλίου τα οποία παρουσιάζουν όξινο χαρακτήρα, σε αντίθεση με τα υπέρκορα αργιλικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα προαναφερθέντα πειράματα και τα οποία είναι ισχυρώς αλκαλικά (pH~13.65). Η διαδικασία επομένως της εξουδετέρωσης των διαλυμάτων αλάτων του Al πραγματοποιείται με προσθήκη βάσεων προκειμένου να αυξηθεί το pH στην τιμή 7, σε αντίθεση με τη εξουδετέρωση των ΥΑΔ, η οποία πραγματοποιείται με προσθήκη οξέων προκειμένου να μειωθεί το pH στην τιμή 7. Στην ουσία, η διαφορά μεταξύ των δύο «διαδρομών» εξουδετέρωσης, έγκειται στα ιόντα που λαμβάνουν μέρος στην διαδικασία της εξουδετέρωσης σε κάθε περίπτωση. Από διαγράμματα φάσεων του αργιλίου που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι η τιμή της οξύτητας των διαλυμάτων συμβάλλει σημαντικά στην ύπαρξη διαφορετικών ιόντων, με αποτέλεσμα τα ιόντα που είναι παρόντα κατά την εξουδετέρωση των όξινων διαλυμάτων του αργιλίου να είναι διαφορετικά από αυτά που συμμετέχουν κατά την εξουδετέρωση των ΥΑΔ. Πιο συγκεκριμένα, σε υψηλές τιμές pH τα κυρίαρχα ιόντα αργιλίου είναι τα Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, όπου το ιόν αργιλίου βρίσκεται σε τετραεδρική μοριακή σύνταξη. Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές pH (όξινα διαλύματα) τα κυρίαρχα ιόντα αργιλίου είναι τα Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, όπου το ιόν αργιλίου βρίσκεται σε οκταεδρική μοριακή σύνταξη [αναφορά 3 Παραρτήματος]. Καθώς τα ιόντα αργιλίου στο βαιμίτη βρίσκονται επίσης σε οκταεδρική μοριακή σύνταξη, είναι θερμοδυναμικά ευκολότερος ο σχηματισμός του σε όξινα διαλύματα, καθώς το ιόν αργιλίου διατηρεί τη μοριακή του σύνταξη. Είναι επομένως λογικό να θεωρηθεί ότι η φάση που τελικά καταβυθίζεται εξαρτάται από τα ιόντα που έχουν συμμετάσχει κατά τη διαδικασία σχηματισμού της.

Προκειμένου να εξεταστεί η ορθότητα της υπόθεσης αυτής, αποφασίστηκε η αντιστροφή της διαδικασίας ανάμειξης των διαλυμάτων, ώστε το ΥΑΔ να είναι αυτό που προκαλεί την εξουδετέρωση των όξινων διαλυμάτων. Προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προς την κατεύθυνση αυτή στους 90°C έδειξαν ότι με αντιστροφή της διαδικασίας ανάμειξης των διαλυμάτων μπορεί να καταβυθιστεί καθαρός νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης. Αξίζει να σημειωθεί πως τα συγκεκριμένα δείγματα δεν ήταν δυνατό να διαχωριστούν από τον πολφό με διήθηση οπότε η απομάκρυνσή τους έγινε με φυγοκέντρωση. Στη συνέχεια

τοποθετήθηκαν σε πλαστικά petri disks τα οποία δεν ήταν δυνατό να τοποθετηθούν σε φούρνο ξήρανσης στους 100°C. Έτσι, η ξήρανση των δειγμάτων αυτών έγινε σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς στα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα ταυτοποιήθηκε βαιμίτης αποφασίστηκε να υιοθετηθεί αυτός ο τρόπος ξήρανσης των δειγμάτων για τα υπόλοιπα πειράματα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.4.2.

**Πίνακας 6.4.1. Αποτελέσματα πειραμάτων αποσταθεροποίησης ΥΑΔ**

οξύ	Conc (mol/l)	T (°C)	pH <sub>ΥΑΔ</sub>	pH <sub>αρχικό</sub>	t γήρανσης (h)	pH <sub>τελικό</sub>	T <sub>τελική</sub> (°C)	ρυθμός προσθήκης οξέος (ml/min)	κρυσταλλογραφική ανάλυση
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81	7,45	0	-	90	-	α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81		0,28	11,34	90	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81		2	11,31	90	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81		24	11,18	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81		48	11,26	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	28	13,81		168	11,28	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	13,06	9,56	0	-	50	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	13,06	-	2	13,25	50	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,98	10,22	0	-	50	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,98	-	2	13,1	50	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,97	11,35	0	-	50	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,97	-	2	12,78	50	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,91	12,10	0	-	50	-	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	50	12,91	-	2	12,82	50	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
-	-	50	12,73	12,73	2	12,73	50	-	δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα για ανάλυση
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,88	7,94	0	-	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,88	-	2	12,54	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,98	9,38	0	-	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,98	-	2	-	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,76	10,11	0	-	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,76	-	2	12,45	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,93	11,11	0	-	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	70	11,93	-	2	12,1	70	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
-	-	70	11,91	11,91	2	11,91	70	-	δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα για ανάλυση
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,24	8,19	0	-	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,24	-	2	11,31	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,26	9,11	0	-	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,26	-	2	11,28	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,40	10,16	0	-	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,40	-	2	11,52	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,94	10,85	0	-	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	11,94	-	2	11,82	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
-	-	90	11,22	11,22	2	11,22	90	-	δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα για ανάλυση
HNO <sub>3</sub>	4	90	13,26	9	24	9	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
				48	9	9	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
				72	9	9	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
				120	9	9	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
				336	9	9	90	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	90	12,04	9,9	0,08	11,57	94	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	10	100	11,2	9,67	0,08	10,88	99	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HCl	12,08	90	12,34	8,57	0,08	11,65	94	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HCl	12,08	100	11,34	9,09	0,08	11,03	99	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,01	90	11,71	9,25	0,08	11,28	94	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,01	100	11,08	9,8	0,08	10,88	99	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14,84	90	11,73	9,52	0,08	11,22	93	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	14,84	100	11,25	9,22	0,08	11,08	99	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub>		120			0,08		126	-	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH
HNO <sub>3</sub>	2	94	11,85		1	11	94	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
					1,12	10,01	94	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
					1,18	9,04	94	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
					1,23	8	93	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
					1,29	6,97	93	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub>
					1,37	6,03	93	3	γ-Al(OH) <sub>3</sub> , α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH

Μικροκύματα	
500W, T=90°C	δεν καταβυθίστηκε στερεό
Ψεκασμός σε φύλλο αλουμινίου	
T=90°C	α-Al(OH) <sub>3</sub> , γ-Al(OH) <sub>3</sub>

Πίνακας 6.4.2. Προκαταρκτικά πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε διάλυμα HNO<sub>3</sub>

οξύ	c <sub>οξέος</sub> (mol/l)	T <sub>αρχική</sub> (°C)	pH <sub>αρχικό</sub>	V <sub>ΥΑΔ</sub>	ρυθμός προσθήκης ΥΑΔ (ml/min)	t <sub>γήρανσης</sub> (h)	pH <sub>τελικό</sub>	T <sub>final</sub> (°C)	κρυσταλλογραφική ανάλυση
HNO <sub>3</sub>	2	94	-0,27	90,355	3	-	2	94	άμορφο κατακρύμνισμα
				150	3	-	2,48	94	άμορφο κατακρύμνισμα
				196	3	-	4,97	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
				200	3	-	5,94	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
				206,62	3	-	7	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
HNO <sub>3</sub>	2	94	-0,51	211,705	3	0	7	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
					3	24	5,45	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
					3	96	4,45	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
					3	120	4,23	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH
					3	144	4,23	94	νάνο-κρυσταλλικός γ- AlOOH



## Κεφάλαιο 7: Πειράματα προσθήκης ΥΑΔ σε οξέα – πειράματα «όξινου δρόμου», Αποτελέσματα & Συζήτηση Αποτελεσμάτων

### 7.1 Επίδραση θερμοκρασίας, pH και χρόνου γήρανσης στο είδος των οξειδίων του αλουμνίου που καταβυθίζονται από ΥΑΔ

#### 7.1.1 Εισαγωγή

Τα δοκιμαστικά πειράματα τιτλοδότησης  $\text{HNO}_3$  με υπέρκορο αργλικό διάλυμα (ΥΑΔ) έδειξαν ότι στους  $90^\circ\text{C}$  και για  $\text{pH}7$  είναι δυνατή η καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη (Πίνακας 6.4.2). Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας, της οξύτητας και της γήρανσης στο είδος των υδροξειδίων του αργιλίου που καταβυθίζεται με τη διαδικασία αυτή, πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου το ΥΑΔ χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση  $\text{HNO}_3$  2N σε θερμοκρασίες 30, 60 και  $90^\circ\text{C}$ , υπό συνθήκες  $\text{pH}$  5,6 και 7 καθώς και γήρανση του προκύπτοντα πολφού για 1 εβδομάδα στο μητρικό υγρό. Αυτές οι τιμές  $\text{pH}$  επιλέχθηκαν καθώς σε αυτές τα υδροξείδια  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και το όξυ-υδροξείδιο  $\text{AlOOH}$  παρουσιάζουν την ελάχιστη διαλυτότητα, ενώ για τιμές  $\text{pH}$  χαμηλότερες από 5, τα δοκιμαστικά πειράματα έδειξαν την καταβύθιση άμορφης φάσης.

#### 7.1.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 5.4. Το διάλυμα οξέος που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\text{HNO}_3$  συγκέντρωσης 2N. Η προσθήκη του ΥΑΔ στο διάλυμα  $\text{HNO}_3$  πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 3ml/min. Η γήρανση του πολφού διήρκησε 1 εβδομάδα. Η λήψη δειγμάτων, εκτός από το χρόνο  $t_0$ , πραγματοποιήθηκε 2 ώρες ( $t_2$ ) μετά το χρόνο  $t_0$  και στη συνέχεια ανά εβδομάδα.

Το δεσμευμένο νάτριο σε δείγματα βαιμίτη μετά από γήρανση μίας εβδομάδας στο μητρικό πολφό, μετρήθηκε με την ακόλουθη μέθοδο [64]: 0.5g δείγματος βαιμίτη προστέθηκαν σε γυάλινο δοχείο που περιείχε 95ml  $\text{HNO}_3$  65% w/w και 5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% w/w. Το μείγμα θερμάνθηκε μέχρι πλήρους εξάτμισης των οξέων. Ακολούθησε παραλαβή του στερεού υπολειμματος με προσθήκη 10ml διαλύματος  $\text{HNO}_3$  65% w/w, 5ml διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% w/w και απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου περίπου 100ml. Το μείγμα θερμάνθηκε ξανά μέχρι να μείνει το ένα τρίτο του αρχικού όγκου, ακολούθησε προσθήκη 30ml διαλύματος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% w/w και βράσιμο για ακόμα 10 λεπτά. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το διάλυμα

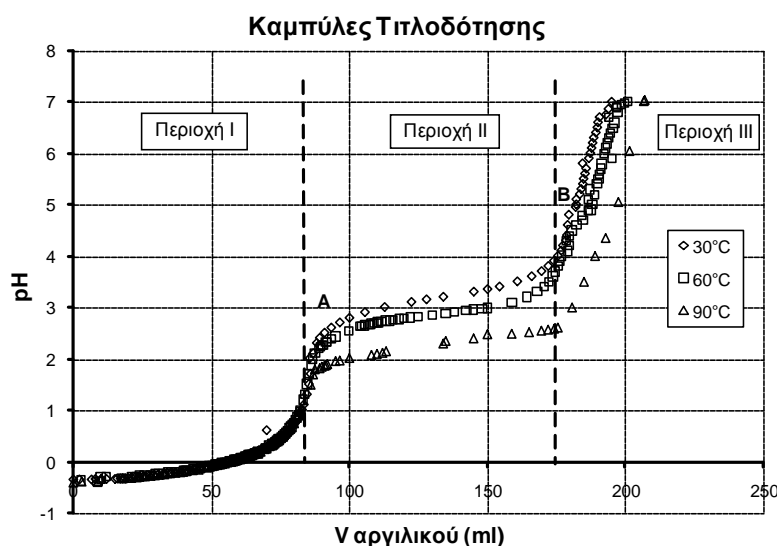
αραιώθηκε μέχρι τελικού όγκου 250ml και ακολούθησε η μέτρηση του νατρίου με Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης.

Οι πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν ήταν οι ακόλουθες: Θερμοκρασία  $T=30, 60$  και  $90^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5, 6, 7$  και χρόνος γήρανσης  $t=0, 2, 24, 48, 120, 144$  και  $168$  ώρες. Για λόγους ευκολίας, τα στερεά θα παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους ως 3NXYZ, όπου, 3 σημαίνει ρυθμός προσθήκης αργλικού διαλύματος  $3\text{ml}/\text{min}$ , N αντιστοιχεί στο  $\text{HNO}_3$  στο οποίο προστίθεται το ΥΑΔ, X είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, Y η τιμή  $\text{pH}$  και Z ο χρόνος γήρανσης. Για παράδειγμα, το στερεό που προέκυψε με τιτλοδότηση και γήρανση στους  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} 7$  και χρόνο γήρανσης ίσο με  $168\text{h}$  παρουσιάζεται ως 3N607168.

### 7.1.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### Καμπύλες τιτλοδότησης

Στο Σχήμα 7.1.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης που ελήφθησαν κατά την τιτλοδότηση του διαλύματος  $\text{HNO}_3$  με ΥΑΔ στους  $30, 60$  και  $90^{\circ}\text{C}$ . Για κάθε θερμοκρασία οι καμπύλες τιτλοδότησης παρουσιάζονται μέχρι το μέγιστο  $\text{pH}$  που μελετήθηκε ( $\text{pH}7$ ), καθώς αυτές εμπεριέχουν και τις καμπύλες χαμηλότερου  $\text{pH}$ (5 και 6).



**Σχήμα 7.1.1.** Καμπύλες τιτλοδότησης  $\text{HNO}_3$  2N από υπέρκορο αργλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης  $3\text{ml}/\text{min}$ , θερμοκρασίες  $30, 60$  και  $90^{\circ}\text{C}$  Στις καμπύλες αυτές, διακρίνονται τρεις περιοχές.

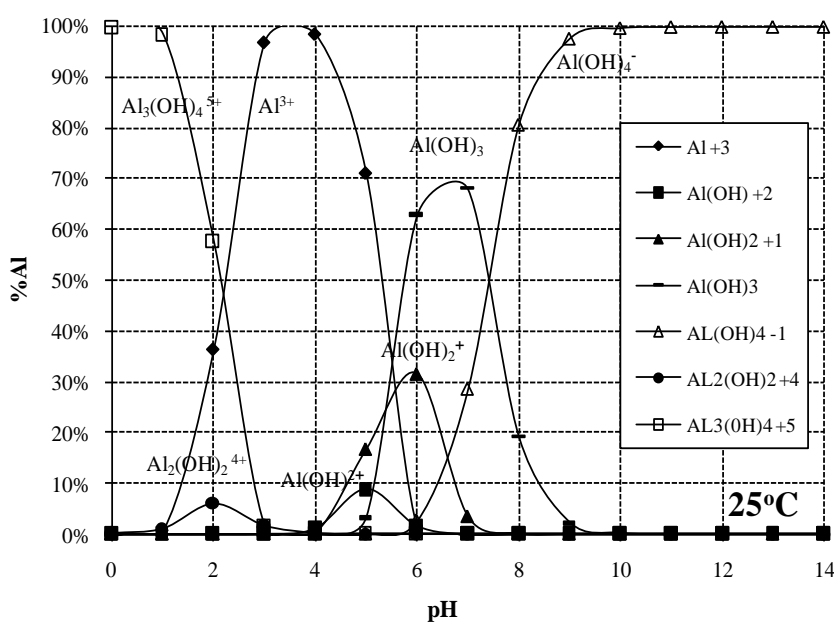
Περιοχή I ( $\text{pH}<2$ ): Καθώς σταγόνες του ΥΑΔ προστίθενται στο εξαιρετικά όξινο διάλυμα  $\text{HNO}_3$ , πραγματοποιείται εξουδετέρωση με αποτέλεσμα να αυξάνεται το  $\text{pH}$  του διαλύματος. Τοπικά, και στη περιοχή γύρω από κάθε σταγόνα, το  $\text{pH}$  μειώνεται απότομα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ακαριαία λεπτομερή κατακρυμνίσματα φάσεων αργιλίου τα οποία, λόγω ισχυρής ανάδευσης του διαλύματος, διασπείρονται σε αυτό με αποτέλεσμα το διάλυμα να θολώνει. Λόγω του πολύ χαμηλού  $\text{pH}$  του διαλύματος, τα κατακρυμνίσματα αυτά επαναδιαλύονται καθώς σε αυτές τις συνθήκες η διαλυτότητα του αργιλίου είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή του στον κύριο όγκο του διαλύματος. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στο σχηματισμό του σταθερού σύμπλοκου ιόντος  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ , το οποίο κυριαρχεί στις πολύ χαμηλές τιμές  $\text{pH}$  όπως φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 7.1.2. Καθώς



συνεχίζεται η τιτλοδότηση με ΥΑΔ, το pH αυξάνεται σηματοδοτώντας την έναρξη της αποσταθεροποίησης του ιόντος  $Al_3(OH)_4^{5+}$  και του σταδιακού μετασχηματισμού του σε  $Al_2(OH)_2^{4+}$ , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.2. Ο μετασχηματισμός αυτός συνοδεύεται από την έκλυση  $OH^-$  σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις 7.1.1 και 7.1.2, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του pH του διαλύματος.



Παράλληλα, η συνεχής προσθήκη ΥΑΔ οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης του αργιλίου στο διάλυμα. Στο τέλος της Περιοχής I της καμπύλης τιτλοδότησης, η συγκέντρωση του αργιλίου ισούται με τη διαλυτότητά του με αποτέλεσμα την έναρξη της καταβύθισης. Στο σημείο αυτό, το διάλυμα γίνεται λευκό (από θολό που ήταν αρχικά) λόγω της παρουσίας των λευκών κατακρυμνισμάτων.



Σχήμα 7.1.2 Διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών του αργιλίου στους 25°C

Περιοχή II (2 < pH < 4 για 30°C και 60°C) / 2 < pH < 3 για 90°C): Σε αυτή τη περιοχή η συγκέντρωση του αργιλίου είναι συνεχώς μεγαλύτερη από τη διαλυτότητά του, λόγω της συνεχούς προσθήκης ΥΑΔ στο διάλυμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση λεπτομερών σωματιδίων υδροξειδίου ή οξυ-υδροξειδίου του αργιλίου, ανάλογα με την αντίδραση (7.1.3 ή 7.1.4) που λαμβάνει χώρα.



Η πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυτών συνοδεύεται από κατανάλωση  $OH^-$ , με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός αύξησης του pH, παρ'όλο που το ΥΑΔ προτίθεται με τον ίδιο ρυθμό.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το τέλος της Περιοχής II της καμπύλης τιτλοδότησης που αντιστοιχεί στους 90°C παρατηρείται σε χαμηλότερο pH (pH3) σε σχέση με τους 30°C και 60°C όπου το τέλος της Περιοχής II σηματοδοτείται στο pH4 (Σχήμα 7.1.1). Αυτό σημαίνει ότι το ΥΑΔ ρυθμίζει καλύτερα το pH του διαλύματος στην υψηλή θερμοκρασία των 90°C. Δεδομένου ότι η μοναδική αλλαγή είναι αυτή της θερμοκρασίας, με όλες τις άλλες παραμέτρους να διατηρούνται σταθερές

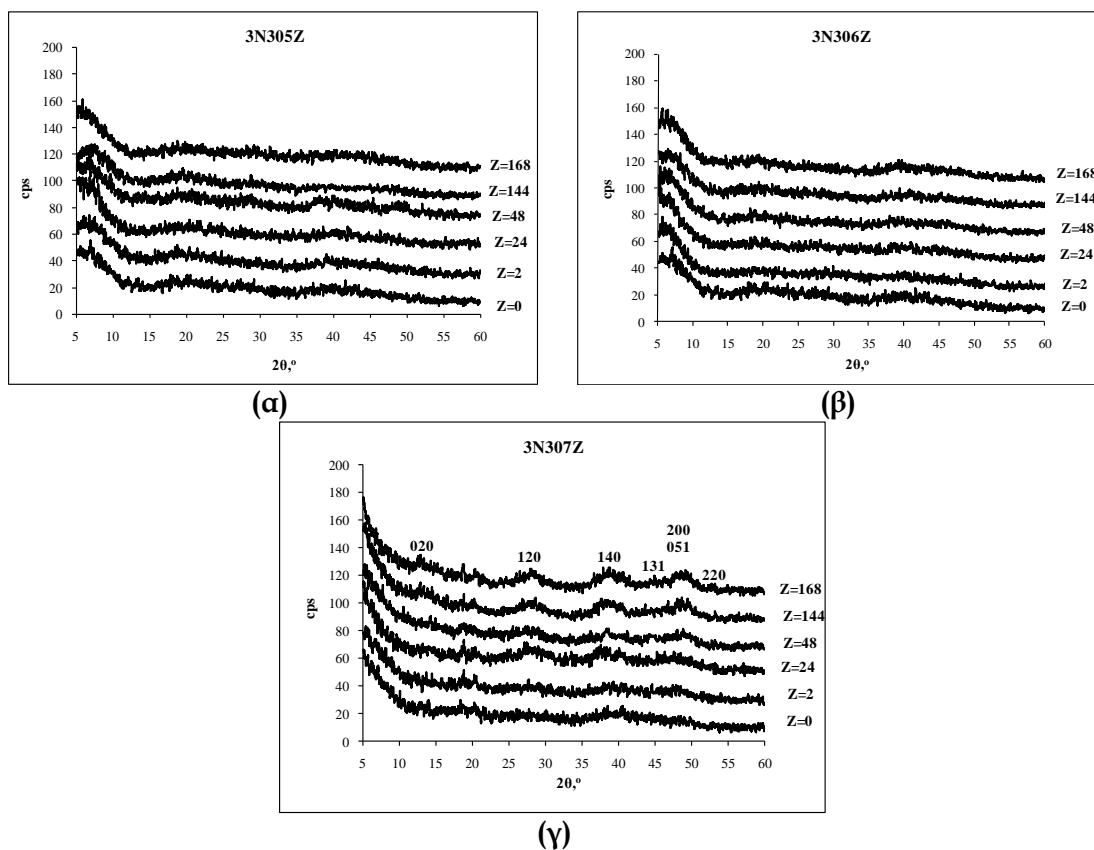
(συγκέντρωση διαλυμάτων, ρυθμός προσθήκης, τρόπος ανάμειξης), η μεταβολή της ρυθμιστικής ικανότητας του ΥΑΔ μπορεί να αποδοθεί απλώς και μόνο στην κινητική των αντιδράσεων καταβύθισης, καθώς αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων 7.1.3 και 7.1.4 και επομένως σε αύξηση της κατανάλωσης των  $\text{OH}^-$ .

Περιοχή III ( $4 < \text{pH} < 7$  για  $30^\circ\text{C}$  και  $60^\circ\text{C}$  /  $3 < \text{pH} < 7$  για  $90^\circ\text{C}$ ): Αυτή η περιοχή pH αντιστοιχεί σε τιμές οξύτητας όπου η διαλυτότητα του αργιλίου έχει τη χαμηλότερη τιμή, με αποτέλεσμα τη μαζική απομάκρυνση του αργιλίου από το διάλυμα, σχηματίζοντας αρχικά μια εξαιρετικά ιξώδη γέλη λόγω έντονων φαινομένων πολυσυμπύκνωσης [118] και στη συνέχεια έναν εξαιρετικά ιξώδη πολφό αποτελούμενο κυρίως από άμορφα υδροξειδία ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ή όξυ-υδροξειδία ( $\text{AlOOH}$ ) του αργιλίου. Στην περιοχή αυτή και για τιμές οξύτητας κοντά στο 5 η καμπύλη τιτλοδότησης παρουσιάζει μια μικρή περιοχή σταθεροποίησης του pH (Σημείο Β στο Σχήμα 7.1.1). Η τιμή αυτή είναι η τιμή pH στην οποία το αργίλιο παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή διαλυτότητας και αντιστοιχεί στη στιγμή όπου τα στερεά κατακρυσμνίσματα είναι πλέον ορατά καθώς παρατηρείται μαζική και απότομη καταβύθιση στερεού που αυξάνει την πυκνότητα του πολφού. Η χαρακτηριστική μορφή της καμπύλης τιτλοδότησης σε αυτή την περιοχή pH παρουσία ανιόντων  $\text{NO}_3^-$  έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές και έχει εξηγηθεί με τον ίδιο τρόπο [123]. Η απότομη αύξηση του pH που παρατηρήθηκε στην Περιοχή III μπορεί να αποδοθεί στη σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των πρωτονίων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της τιτλοδότησης στους  $90^\circ\text{C}$ , η περιοχή αυτή ξεκίνησε από χαμηλότερες τιμές pH (pH3).

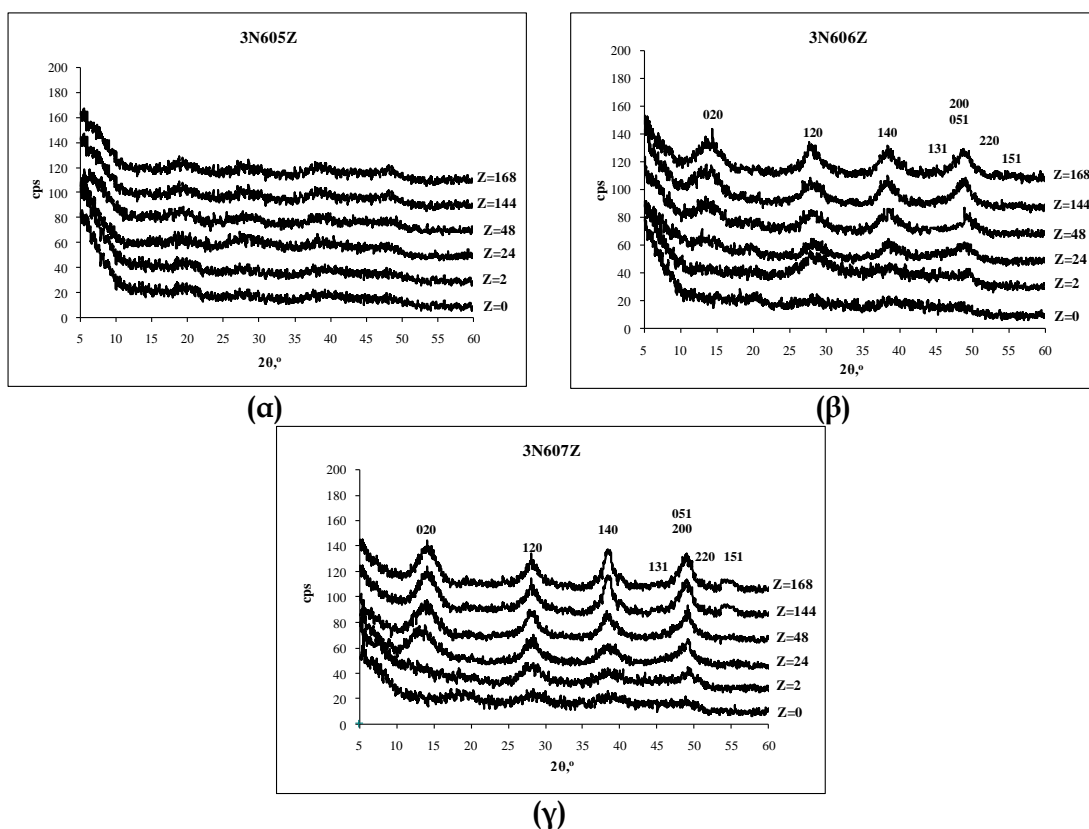
Οι καμπύλες τιτλοδότησης που προέκυψαν για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν την ίδια τάση στις μεταβολές του pH με την προσθήκη του ΥΑΔ. Η ικανότητα του ΥΑΔ να διατηρεί το pH σταθερό σε μικρότερο εύρος τιμών στους  $90^\circ\text{C}$  σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες, μπορεί να αποδοθεί στην κινητική φαινομένων πολυσυμπύκνωσης [49] και δημιουργίας «κρίσιμων πυρήνων» για καταβύθιση, καθώς και στην κινητική της αντίδρασης καταβύθισης [61].

### **Κρυσταλλογραφική Ανάλυση**

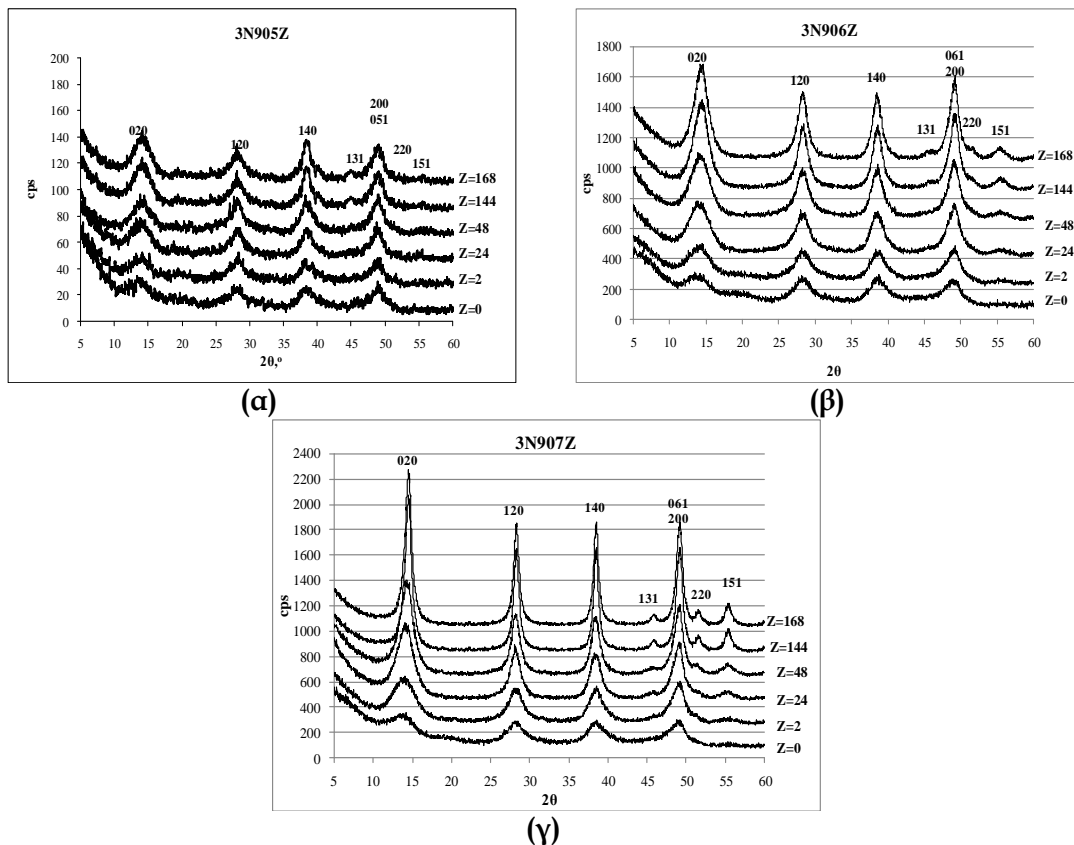
Στο ακόλουθα Σχήματα 7.1.3-7.1.5 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα όλων των στερεών που καταβυθίστηκαν στις μελετώμενες συνθήκες θερμοκρασίας, pH και γήρανσης. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται επίσης οι ανακλάσεις των βασικών επιπέδων του βαιμίτη στο σύστημα hkl, οι οποίες είναι εξαιρετικά ευρείες υπονοώντας άμορφο βαιμίτη ή νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη ή μίγμα αυτών [8,111].



Σχήμα 7.1.3 Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 30°C (α)3N305Z, (β) 3N306Z, (γ) 3N307Z, όπου  $0h < Z < 168h$



Σχήμα 7.1.4. Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 60°C (α)3N605Z, (β) 3N606Z, (γ) 3N607Z, όπου  $0h < Z < 168h$



**Σχήμα 7.1.5.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών στους 90°C (α)3N905Z, (β) 3N906Z, (γ) 3N907Z, όπου  $0h < Z < 168h$ .

Επίδραση θερμοκρασίας και pH στις φάσεις που καταβυθίστηκαν ( $t_0$ )

Τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα που παρουσιάζονται στα προηγούμενα σχήματα αναδεικνύουν τη συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στο είδος των πρώτων κατακρυμνισμάτων του αλουμινίου που καταβυθίζονται.

Στη χαμηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε (30°C) και για τιμές pH 5, 6 και 7 (Σχήματα 7.1.3α,β,γ) τα πρώτα σωματίδια που καταβυθίστηκαν (3N3050, 3N3060 και 3N3070) παρουσίασαν κάποιες εξαιρετικά ευρείες κορυφές σε τιμές  $2\theta=18-19^\circ$  και  $39-40^\circ$  οι οποίες αντιστοιχούν στις τιμές  $2\theta$  που εμφανίζονται οι κύριες κορυφές του μπαγερίτη. Τα στερεά αυτά μπορούν επομένως να θεωρηθούν ότι αντιστοιχούν σε άμορφο μπαγερίτη,  $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [120,121] μεγάλες ποσότητες μπαγερίτη μπορούν να συντεθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από ΥΑΔ, επομένως ο σχηματισμός μπαγερίτη δεν προκαλεί απορία.

Σε υψηλότερη θερμοκρασία 60°C και για pH5 και 6 (Σχήμα 7.1.4α,β), τα στερεά 3N6050 και 3N6060 μπορούν να χαρακτηριστούν ως άμορφος μπαγερίτης  $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ , καθώς τα κρυσταλλογραφικά τους διαγράμματα παρουσίασαν εξαιρετικά ευρείες κορυφές κεντραρισμένες στις γωνίες  $2\theta=18-19^\circ$  και  $39-40^\circ$  οι οποίες αντιστοιχούν σε μπαγερίτη. Αύξηση του pH στην τιμή 7 για την ίδια θερμοκρασία οδήγησε στη καταβύθιση σωματιδίων (3N6070) τα οποία μπορούν να αποδοθούν σε γέλη βαιμίτη, καθώς απουσιάζει η ανάκλαση προς την κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], ενώ το κρυσταλλογραφικό τους διάγραμμα έδειξε την παρουσία κορυφών με αρκετά μεγάλο πλάτος (νάνο-κρυσταλλικό υλικό) οι οποίες αντιστοιχούν σε ανάκλαση στα βασικά επίπεδα (120), (140) και (200), χαρακτηριστικά του βαιμίτη (Σχήμα 7.1.4γ). Στην ίδια τιμή pH εμφανίστηκε επίσης

μια ευρεία κορυφή σε γωνία  $2\theta=19-20^\circ$  η οποία μπορεί να αποδοθεί σε άμορφο μπαγερίτη. Η καταβύθιση βαιμίτη στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία των  $60^\circ\text{C}$  επιβεβαιώνει προηγούμενη έρευνα [67] σύμφωνα με την οποία η μείωση της συγκέντρωση του ελεύθερου  $\text{NaOH}$ , η οποία στην παρούσα εργασία συντελείται με εξουδετέρωση του ελεύθερου στο υπέρκορο αργλικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  από το οξύ που τιτλοδοτείται, μειώνει την απαραίτητη θερμοκρασία για καταβύθιση βαιμίτη.

Τέλος, για τη μεγαλύτερη θερμοκρασία των  $90^\circ\text{C}$  τα πρώτα σωματίδια που καταβυθίστηκαν ανεξάρτητα από το pH της καταβύθισης (3N9050, 3N9060 και 3N9070) αντιστοιχούν σε νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη, με τους κρυστάλλους του να αναπτύσσονται προς όλες τις κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που είναι χαρακτηριστικές για τον κρυσταλλικό βαιμίτη (Σχήμα 7.1.5 α,β,γ).

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από τη θεωρία όπου αναφέρεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης ευνοεί την καταβύθιση βαιμίτη [119,120], ενώ ταυτόχρονα η αύξηση του pH μειώνει την ελάχιστη θερμοκρασία που είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του διαλυμένου αργιλίου σε  $\text{AlOOH}$  [1].

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης αναφέρεται από διάφορους μελετητές ως ψεύδο-βαιμίτης, ζελατινώδης βαιμίτης ή ατελώς κρυσταλλωμένος βαιμίτης. Όλοι αυτοί οι ορισμοί χρησιμοποιούνται για την περιγραφή ενός στερεού το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του οποίου παρουσιάζει ευρείες κορυφές οι οποίες συμπίπτουν με τις κύριες ανακλάσεις του κρυσταλλικού  $\gamma\text{-AlOOH}$  [1]. Μάλιστα, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής, οι κρυσταλλογραφικές κορυφές είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες τιμές ενδοπλεγματικής απόστασης  $d$ , με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται κατά τον άξονα  $b$  ( $d_{020}$ ). Στην παρούσα μελέτη το στερεό αυτό θα αναφέρεται ως νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης.

#### Επίδραση του χρόνου γήρανσης στους μετασχηματισμούς των φάσεων

Στη χαμηλή θερμοκρασία των  $30^\circ\text{C}$ , τα δείγματα 3N3050 και 3N3060 παρέμειναν άμορφα ακόμα και μετά από 1 εβδομάδα γήρανσης, δίνοντας κρυσταλλογραφικά διαγράμματα σχεδόν ευθύγραμμα (Σχήμα 7.1.3α,β). Αντίθετα, το δείγμα 3N3070 μετασχηματίστηκε σε γέλη βαιμίτη μετά από 48h γήρανσης (Σχήμα 7.1.3γ). Από το αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα, φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι του βαιμίτη αναπτύχθηκαν επιλεκτικά κατά τα βασικά επίπεδα (120), (140) και (200) με πολύ αργό ρυθμό, ενώ ακόμα και μετά από μια εβδομάδα γήρανσης, δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της κρυσταλλικότητάς του.

Ο μετασχηματισμός του μπαγερίτη σε βαιμίτη παρατηρήθηκε με αύξηση του χρόνου γήρανσης για την περίπτωση που η καταβύθιση πραγματοποιήθηκε στην υψηλότερη τιμή pH. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι ο μετασχηματισμός του μπαγερίτη σε βαιμίτη ευνοείται με αύξηση του pH [1] ενώ παράλληλα για μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης η θερμοδυναμική επιβάλλει το σχηματισμό της σταθερότερης φάσης (βαιμίτης) με ανακρυστάλλωση [119].

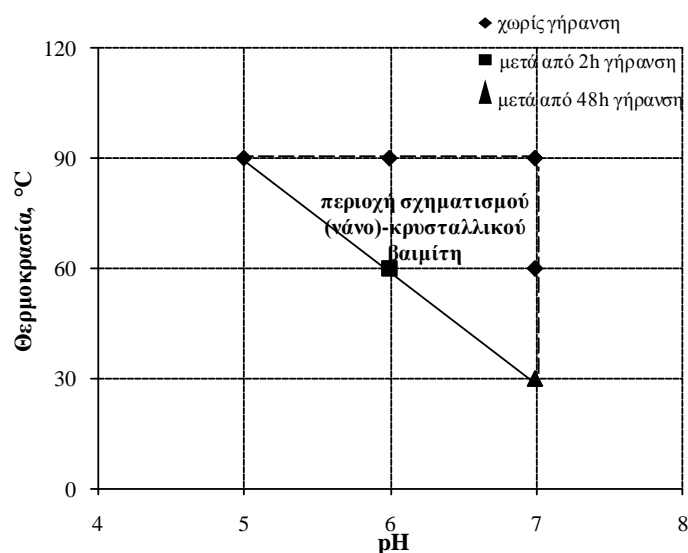
Γήρανση του πολφού σε σταθερό pH5 και θερμοκρασία  $T=60^\circ\text{C}$ , οδήγησε στη σύνθεση στερεών τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των οποίων παρουσίασαν κορυφές με ευρύ πλάτος, τα οποία μπορούν να αποδοθούν σε άμορφο μπαγερίτη. Η γήρανση των στερεών 3N6060 στο μητρικό διάλυμα για 2 ώρες, οδήγησε στη δημιουργία νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη (δείγμα 3N6062, Σχήμα 7.1.4β), οι κρυσταλλίτες του οποίου αναπτύχθηκαν επιλεκτικά στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (120), (140) και (200). Με περαιτέρω γήρανση, οι κρυσταλλίτες του βαιμίτη αναπτύχθηκαν και παράλληλα προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (020) με αποτέλεσμα μετά από μια εβδομάδα γήρανσης τα καταβυθισμένα σωματίδια να

αποτελούνται από μια και μοναδική φάση, αυτή του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη. Γήρανση του πολφού για 2 ώρες στην ίδια θερμοκρασία αλλά σε μεγαλύτερο pH7, (Σχήμα 7.1.4γ) οδήγησε στη μετατροπή του άμορφου μπαγερίτη σε βαιμίτη, με αποτέλεσμα στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα να ταυτοποιείται καθαρός νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης. Μέχρι και τις 48h γήρανσης στις συνθήκες αυτές, ο βαιμίτης παρέμενε ελαφρώς κρυσταλλωμένος (νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης), όμως μετά από 6 ημέρες γήρανσης (δείγμα 3N606144) παρατηρήθηκε καλύτερη κρυστάλλωσή του, καθώς στο αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (131) και (151). Και στην περίπτωση αυτή, αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης, φάνηκε να ευνοούν το σχηματισμό της σταθερότερης φάσης (βαιμίτης) με ανακρυστάλλωση.

Τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα όλων των στερεών που προέκυψαν από καταβύθιση στους 90°C για όλες τις τιμές pH και χρόνους γήρανσης, έδειξαν την ύπαρξη μιας και μόνης φάσης, αυτής του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη (Σχήμα 7.1.5α,β,γ), με τη γήρανση να ευνοεί την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων.

#### Περιοχή T-pH καταβύθισης AlO(OH)

Από τη συζήτηση που προηγήθηκε φαίνεται ότι, η κατά την τιτλοδότηση διαλύματος HNO<sub>3</sub> με ΥΑΔ, οι συνθήκες που ευνοούν την καταβύθιση βαιμίτη είναι: 30°C για pH7, 60°C για pH 6 και 7, καθώς και για όλες τις τιμές pH που μελετήθηκαν στους 90°C. Ο χρόνος γήρανσης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στις χαμηλές θερμοκρασίες και τιμές pH ως προς τις φάσεις που καταβυθίζονται, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες το pH επιδρά μόνο στην κρυσταλλικότητα των στερεών. Το επόμενο Σχήμα 7.1.6 αποτελεί μια γραφική καταγραφή των παραπάνω αποτελεσμάτων. Στο διάγραμμα αυτό, καθορίζεται η περιοχή T-pH καθώς και ο απαιτούμενος χρόνος γήρανσης τα οποία ευνοούν τη σύνθεση βαιμίτη ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο. Επομένως το διάγραμμα αυτό δε μπορεί και δεν πρέπει να θεωρηθεί ως διάγραμμα φάσεων.



**Σχήμα 7.1.6.** Θερμοκρασίες, pH και χρόνοι γήρανσης που ευνοούν τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από ΥΑΔ

### Κρυσταλλικότητα των κατακρυσμνισμάτων AlO(OH) και μορφολογία κρυσταλλιτών

Στον Πίνακα 7.1.1 παρουσιάζεται μια εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των δειγμάτων που αντιστοιχούν σε AlOOH. Η εκτίμηση του μεγέθους αυτού έγινε με χρήση της γνωστής σχέσης Scherrer [92] (Σχέση 4.2)

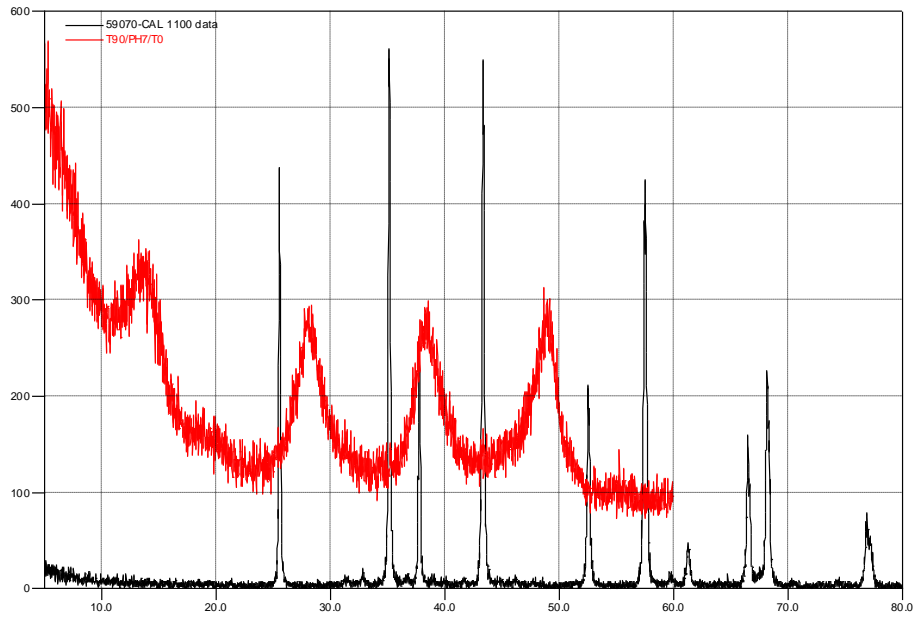
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

Στη συγκεκριμένη εργασία, η τιμή του D που υπολογίστηκε με την προηγούμενη εξίσωση πολλαπλασιάστηκε με 57.3 προκειμένου να μετατραπούν οι μονάδες μέτρησης του  $\beta_{1/2}$  από μοίρες σε rad [92].

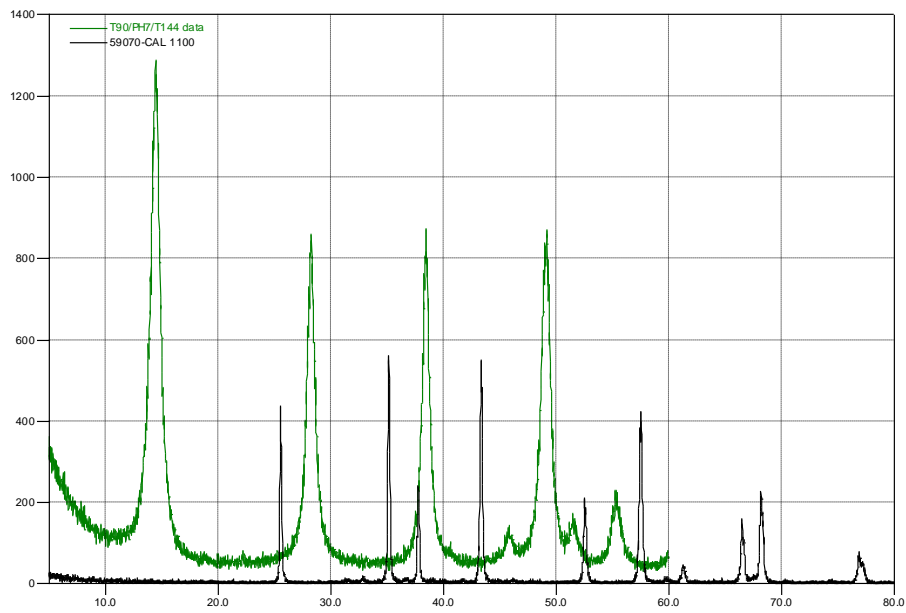
Όπως αναφέρθηκε στη θεωρία, κεφάλαιο 4, κατά τον υπολογισμό του FWHM θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η συνεισφορά του οργάνου στο πλάτος των κορυφών [92]. Προκειμένου να υπολογιστεί η συνεισφορά αυτή, πραγματοποιείται η κρυσταλλογραφική ανάλυση ενός κρυσταλλικού υλικού (ή μονοκρυσταλλού κατά προτίμηση), οπότε το πλάτος των κορυφών αποδίδεται στο όργανο. Από οποιοδήποτε κρυσταλλογραφικό διάγραμμα ακολουθεί, και προκειμένου να εφαρμοστεί η παραπάνω εξίσωση, αφαιρείται το πλάτος της κάθε κορυφής (στο μέσο του ύψους της) που οφείλεται στο όργανο, οπότε προκύπτει το πραγματικό πλάτος που οφείλεται στο υλικό.

Παρεμβάλλοντας τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα κρυσταλλικής καθαρής  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3N9070 και 3N907144 (Σχήμα 7.1.5γ) , οι οποίοι φαίνεται να παρουσιάζουν την καλύτερη κρυσταλλικότητα από τους αντίστοιχους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες, φαίνεται ότι η συνεισφορά του οργάνου στον υπολογισμό του FWHM είναι αμελητέα (Σχήμα 7.1.7) με αποτέλεσμα να μην είναι αναγκαία οποιαδήποτε διόρθωση [8].

Τα κρυσταλλικά μεγέθη που υπολογίστηκαν με τη σχέση Scherrer, βρίσκονται πολύ κοντά στα κάτω όρια εφαρμογής της μεθόδου (εύρος εφαρμογής 1-100nm). Όπως έχει αναφερθεί, τα δείγματα βαιμίτη που συλλέχθηκαν αποτελούνται από άμορφη και κρυσταλλική φάση. Τα μεγέθη κρυστάλλων που υπολογίστηκαν αποτελούν το μέσο μέγεθος κρυστάλων, χωρίς να αποκλείονται μικρότερα αλλά και μεγαλύτερα μεγέθη. Στον Πίνακα 7.1.1 παρουσιάζεται επίσης και η ενδοπλεγματική απόσταση κατά την κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], η οποία αποτελεί μια ένδειξη της κρυσταλλικότητας του βαιμίτη.



(α)



(β)

**Σχήμα 7.1.7.** Σχέση μεταξύ του εύρους των κορυφών πολύ καλά κρυσταλλωμένης καθαρής  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  και των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3N9070 και (β) 3N907144



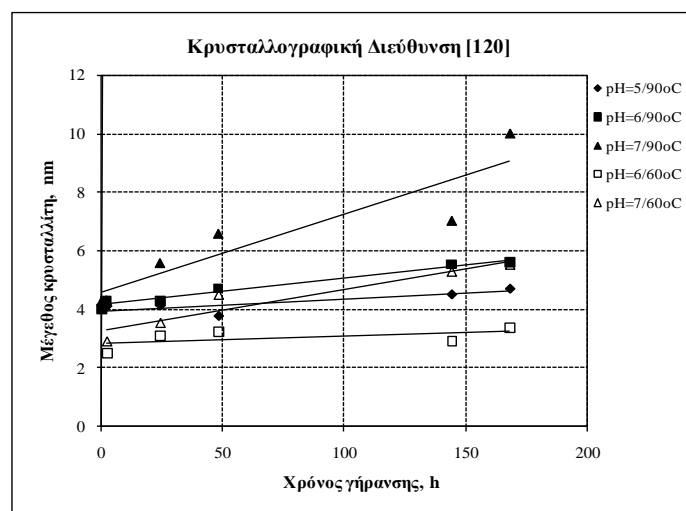
**Πίνακας 7.1.1.** Εκτίμηση μεγέθους κρυσταλλιτών για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορες θερμοκρασίες, pH και χρόνους γήρανσης

Δείγματα βαιμιτών	κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις						μέσο κρυσταλλικό μέγεθος (nm)	ενδοπλεγματική απόσταση [020] (Å)	
	[020]	[120]	[140]	[131]	[200 ή 051]	[220]			[151]
	μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) από σχέση Scherrer								
3N6062	*	2,4884	**	*	**	*	*	2,4884	
3N60624	*	3,0935	3,5987	*	4,5331	*	*	3,7418	
3N60648	*	3,2445	3,1490	*	4,3948	*	*	3,5961	
3N606144	2,6095	2,9046	3,5513	*	4,3873	*	*	3,3632	6,2939
3N606168	3,6339	3,3847	2,9105	*	5,0630	*	*	3,7480	6,2673
3N6070	*	**	**	*	**	*	*	-	
3N6072	*	2,9225	2,0322	*	**	*	*	2,4774	
3N60724	2,5363	3,5446	2,9492	*	4,8199	*	*	3,4625	6,5055
3N60748	2,5427	4,4926	4,1354	*	5,4560	*	*	4,1567	6,4584
3N607144	3,5867	5,2753	5,0607	*	6,3409	*	5,0926	5,0712	6,2191
3N607168	3,6797	5,5104	5,4324	*	6,0520	*	5,2292	5,1807	6,1333
3N9050				*		*	*		
3N9052	3,1114	4,1034	3,8941	*	4,9326	*	*	4,0104	6,3297
3N90524	2,9020	4,1232	3,8269	*	4,1774	*	*	3,7574	6,3718
3N90548	3,0812	3,7618	3,6443	*	3,6299	*	*	3,5293	6,3014
3N905144	3,1009	4,4973	4,7097	*	5,5742	*	5,6180	4,7000	6,2894
3N905168	4,4676	4,6911	5,3980	*	6,3937	*	5,2678	5,2436	6,1931
3N9060	3,0374	3,9888	3,9315	*	4,1054	*	*	3,7658	6,3888
3N9062	2,8151	4,2873	4,2087	*	4,7477	*	*	4,0147	6,2337
3N90624	2,7280	4,2840	4,3863	*	4,8236	*	6,0229	4,4490	6,3342
3N90648	2,9328	4,7092	4,8293	*	5,3753	*	5,3836	4,6460	6,2166
3N906144	3,6674	5,5184	5,7378	*	6,4600	*	5,6321	5,4031	6,1636
3N906168	3,9378	5,6008	5,8617	*	6,5129	*	6,4767	5,6780	6,1511
3N9070	3,1045	4,2493	3,8790	*	4,8183	*	*	4,0128	6,3930
3N9072	2,7823	4,2849	4,3591	*	5,1263	*	*	4,1381	6,3491
3N90724	3,6440	5,5610	5,3546	*	6,0320	*	*	5,1479	6,2463
3N90748	4,5020	6,5688	6,7285	*	6,8659	*	6,9299	6,3190	6,1915
3N907144	13,6890	7,0129	11,4380	10,5281	9,1641	11,9737	11,1116	10,7025	6,1375
3N907168	12,9203	10,0120	10,6696	11,3943	9,3782	11,3878	8,9043	10,6666	6,1060

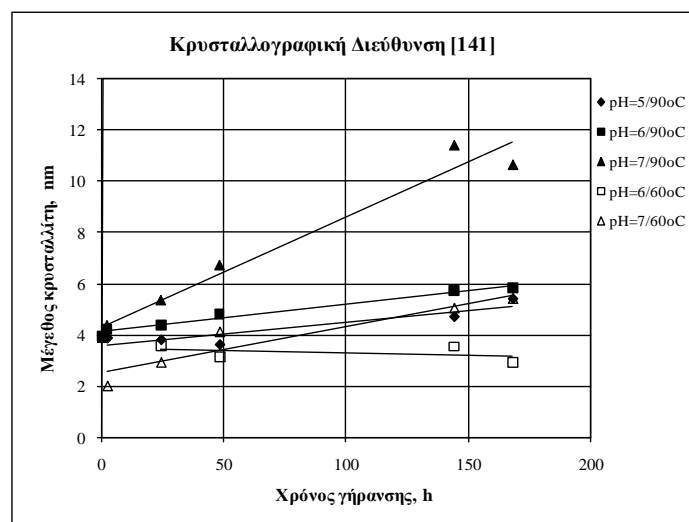
\*: απουσία κορυφής

\*\* :εξαιρετικά ευρείες κορυφές

Από τον παραπάνω πίνακα, φαίνεται ότι η θερμοκρασία, το pH καθώς και ο χρόνος γήρανσης επηρεάζουν το κρυσταλλικό μέγεθος των καταβυθισμένων στερεών. Οι επιδράσεις αυτές παρουσιάζονται ενδεικτικά για τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [120] και [140] στα ακόλουθα Σχήματα 7.1.8 και 7.1.9.



**Σχήμα 7.1.8.** Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στο μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη που αναπτύσσονται κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [120]



Σχήμα 7.1.9. Επίδραση της θερμοκρασίας και του pH στο μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη που αναπτύσσονται κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [140]

**Επίδραση θερμοκρασίας:** Από τα κρυσταλλικά μεγέθη των δειγμάτων βαιμίτη που εμφανίζονται στον Πίνακα 7.1.1 καθώς και από τα Σχήματα 7.1.8 και 7.1.9, φαίνεται ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τη σύνθεση κρυσταλλιτών μεγαλύτερου μεγέθους, υπό σταθερές συνθήκες pH και χρόνου γήρανσης, και οι οποίοι αναπτύσσονται προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Η θετική επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στο κρυσταλλικό μέγεθος έχει επιβεβαιωθεί και από άλλους ερευνητές [1, 8, 10, 14, 20, 25, 120] και μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάλυσης - επανακαταβύθισης [10] που οδηγούν σε αυξημένα κρυσταλλικά μεγέθη. Πιο συγκεκριμένα, οι μεγάλοι κρύσταλλοι είναι γενικά καθαρότεροι και περισσότερο δυσδιάλυτοι από τους μικρότερους. Εξαιτίας αυτής της διαφοράς στη διαλυτότητα, οι μικρότεροι κρύσταλλοι διαλύονται συνεχώς προς μικρότερα μεγέθη με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων στην εγγύτερη περιοχή των μικρών κρυστάλλων να είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή τους στην περιοχή γύρω από τους μεγαλύτερους κρυστάλλους. Εμφανίζεται με αυτό τον τρόπο ωθούσα δύναμη για διάχυση ιόντων από την περιοχή των μικρότερων προς την περιοχή των μεγαλύτερων κρυστάλλων με αποτέλεσμα στην περιοχή των μικρότερων κρυστάλλων η ετερογενής ισοροπία

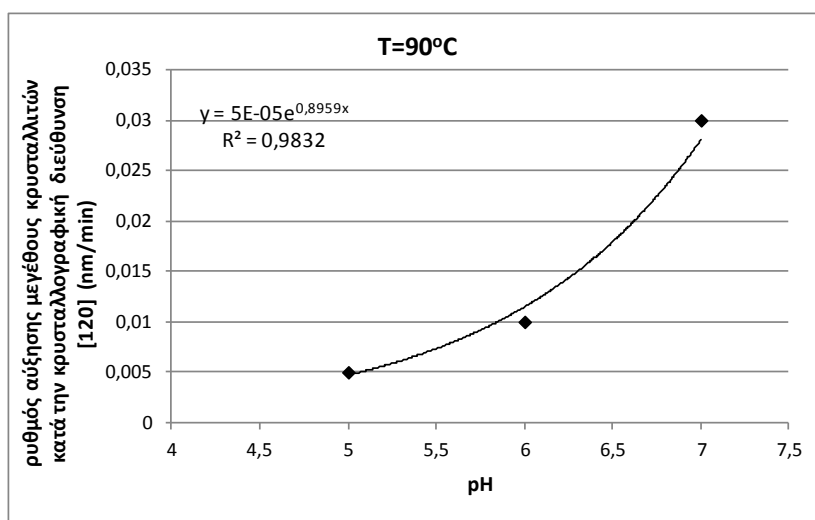


να μετατοπίζεται συνεχώς προς τα δεξιά (διάλυση), ενώ στην περιοχή των μεγαλύτερων κρυστάλλων προς τα αριστερά (καταβύθιση) οδηγώντας σε μεγαλύτερα κρυσταλλικά μεγέθη [116]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τα φαινόμενα διάλυσης - επανακαταβύθισης οδηγώντας σε μεγαλύτερα κρυσταλλικά μεγέθη.

Από τα κρυσταλλικά μεγέθη που εμφανίζονται στον Πίνακα 7.1.1, φαίνεται ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων ως αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας καταβύθισης ευνοείται προς τη διεύθυνση [200], καθώς σε αυτή τη διεύθυνση τα κρυσταλλογραφικά μεγέθη είναι μεγαλύτερα για όλους τους χρόνους γήρανσης (με εξαίρεση τα δείγματα 3N907144 και 3N907168). Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη δομή του ίδιου του βαιμίτη (κεφάλαιο 1, Σχήμα 1.2), ο οποίος αποτελείται από διπλές στοιβάδες οκταέδρων διευθετημένες παράλληλα στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας δομής. Κατά μήκος του άξονα a (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [200]), τα οκτάεδρα μοιράζονται τις κορυφές τους ενώ κατά τον άξονα c (κρυσταλλογραφική

διεύθυνση [002], η οποία δεν εμφανίζεται στα συγκεκριμένα δείγματα καθώς το αποτόπωμα της διεύθυνσης αυτής στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα δίνεται σε τιμές 2θ μεγαλύτερες από αυτές που μελετήθηκαν) μοιράζονται τις πλευρές τους που είναι παράλληλα προς τον άξονα b (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020]). Με αυτόν τον τρόπο κάθε άτομο οξυγόνου που δεν ανήκει σε υδροξύλιο μοιράζεται από τέσσερα οκτάεδρα. Αντίθετα τα οξυγόνα των υδροξυλίων μοιράζονται από δύο οκτάεδρα. Έτσι, οι αλληλεπιδράσεις στο επίπεδο a-c, οι οποίες στην ουσία είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου που μοιράζονται από τέσσερα οκτάεδρα και των ατόμων αργιλίου, θα πρέπει να είναι ισχυρότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο διπλοστοιβάδων οκταέδρων, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη κατά μήκος του επιπέδου a-c και όχι παράλληλα σε αυτό [24]. Αντίθετα, η ανάπτυξη κατά τον άξονα b επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και για παρατεταμένη γήρανση.

**Επίδραση οξύτητας:** Από τα σχήματα 7.1.8 και 7.1.9 φαίνεται η έντονη επίδραση του pH στο κρυσταλλικό μέγεθος, με αύξησή του να οδηγεί σε μεγαλύτερα κρυσταλλικά μεγέθη, γεγονός που έχει επίσης αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [18,25]. Η επίδραση του pH στα κρυσταλλικά μεγέθη είναι πιο έντονη για την υψηλή θερμοκρασία των 90°C σε σχέση με τη χαμηλότερη των 60°C (βλ. Σχήματα 7.1.8 και 7.1.9), όπου το κρυσταλλικό μέγεθος των στερεών κατακρυσμνισμάτων φαίνεται να επηρεάζεται εντονότερα από το χρόνο γήρανσης. Στο ακόλουθο Σχήμα 7.1.10 παρουσιάζεται ενδεικτικά ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [120] στους 90°C για pH 5, 6 και 7. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, η επίδραση του pH στο μέγεθος των κρυσταλλιτών ακολουθεί εκθετική συνάρτηση, γεγονός που σημαίνει ότι το pH επηρεάζει σημαντικά τον μηχανισμό επαναδιάλυσης - καταβύθισης.



**Σχήμα 7.1.10.** Επίδραση του pH στο ρυθμό αύξησης του μεγέθους των κρυσταλλιτών κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [120] στους 90°C

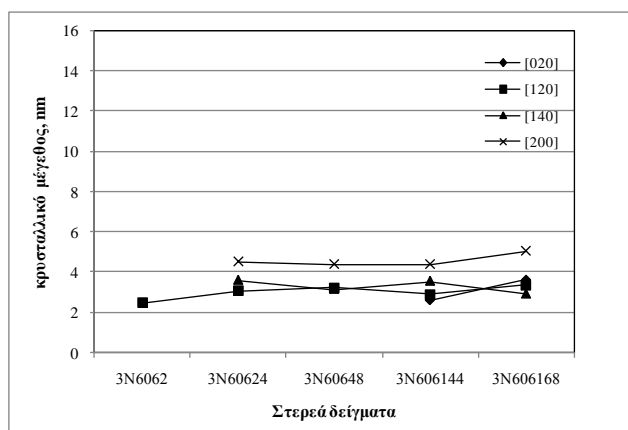
**Επίδραση χρόνου γήρανσης:** Από τον Πίνακα 7.1.1 καθώς και από τα Σχήματα 7.1.8 και 7.1.9, παρατηρείται ότι η γήρανση οδηγεί σε αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυστάλλων των βαιμιτών. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι μεγαλύτεροι χρόνοι γήρανσης οδηγούν σε κορυφές (που αντιστοιχούν σε βαιμίτη) με στενότερο πλάτος και μεγαλύτερη ένταση, δηλαδή στη αύξηση της κρυσταλλικότητας των στερεών. Η αύξηση αυτή είναι εντονότερη για υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερες τιμές pH, λόγω ευνοϊκότερων συνθηκών για την επίτευξη των αντιδράσεων διάλυσης - επανακρυστάλλωσης, όπως αναλύθηκε εκτενώς στις προηγούμενες παραγράφους.

Η αύξηση της κρυσταλλικότητας των καταβυθισμένων βαιμιτών με τη γήρανση αποτυπώνεται και στις τιμές της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.1, και αποτελούν ένδειξη του βαθμού κρυστάλλωσης του βαιμίτη. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι σε δείγματα νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών η ενδοπλεγματική απόσταση κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] παρουσιάζει υψηλές τιμές, για τις οποίες δεν έχει δοθεί ακόμα μια κοινά αποδεκτή εξήγηση. Συνήθως αποδίδονται σε συγκεκριμένες δομικές ατέλειες των κρυστάλλων των βαιμιτών [10], σε νερό μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, σε επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων [8, 11], ακόμα και σε μεταβολή της μορφολογίας των σωματιδίων βαιμίτη με αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφόρων προσανατολισμών των κρυσταλλιτών [12]. Από τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη της συγκεκριμένης σειράς πειραμάτων, φαίνεται ότι η γήρανση οδήγησε σε μείωση της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την διεύθυνση αυτή ( $d_{(020)}$ ), η οποία για τα πολύ καλά κρυσταλλωμένα δείγματα πήρε τιμές πολύ κοντά στα 6,11Å, τιμή χαρακτηριστική του κρυσταλλικού βαιμίτη [1,112]. Μεγαλύτερες τιμές του  $d_{(020)}$  για βαιμίτες χαμηλής κρυσταλλικότητας, κοντά στα 6,67Å, αντιστοιχούν σε ψεύδο-βαιμίτη ή νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη και έχουν παρατηρηθεί και από άλλους μελετητές [112].

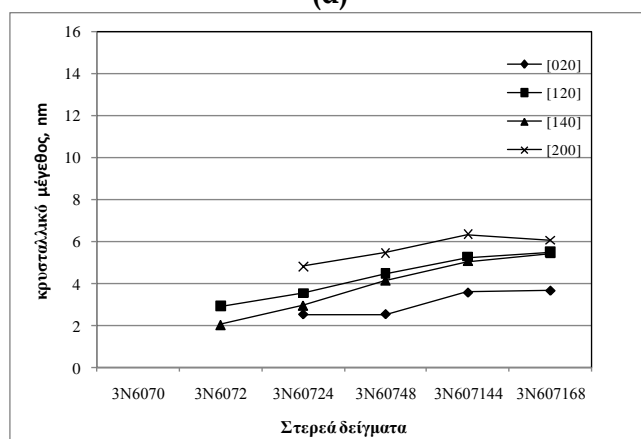
Για τη χαμηλή θερμοκρασία των 60°C και για pH6 (Σχήμα 7.1.11α) η ανάπτυξη των κρυστάλλων προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις φάνηκε ότι δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη γήρανση, με εξαίρεση χρόνους μεγαλύτερους από 144 ώρες όπου ήταν χαρακτηριστική η εμφάνιση της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [020] (δείγμα 3N60644). Στο ίδιο δείγμα παρατηρήθηκε και αύξηση των κρυστάλλων προς τη διεύθυνση [200].

Για την ίδια θερμοκρασία και μεγαλύτερη τιμή pH (Σχήμα 7.1.11β), οι κρυσταλλοί αναπτύχθηκαν με τη γήρανση προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις με τον ίδιο ρυθμό (ίδια κλίση) μέχρι και τις 144ώρες, οπότε η ανάπτυξή τους σταμάτησε.

Η απουσία της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [020] στα προηγούμενα δείγματα και για χαμηλούς χρόνους γήρανσης, υπονοεί πάχος «κρυσταλλιτών» μικρότερο από τη μοναδιαία κυψελίδα δομής [14], δηλαδή δείγματα χαμηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, στους 60°C ανεξάρτητα από το pH φαίνεται ότι ευνοήθηκε η ανάπτυξη των κρυστάλλων προς τον άξονα α- (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [200]), γεγονός που σημαίνει ότι οι κρυσταλλίτες μοιάζουν με πλακίδια, όπως συνήθως αναφέρεται για τον μικρο-κρυσταλλικό βαιμίτη [8, 119].



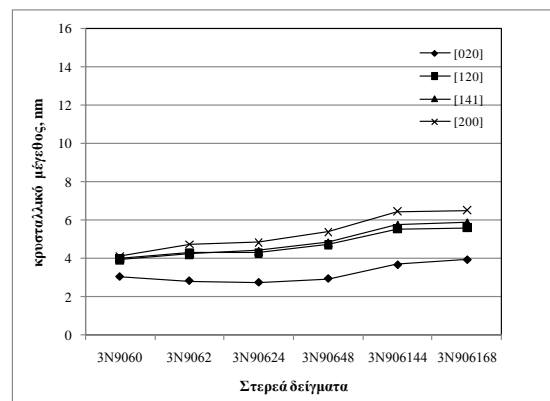
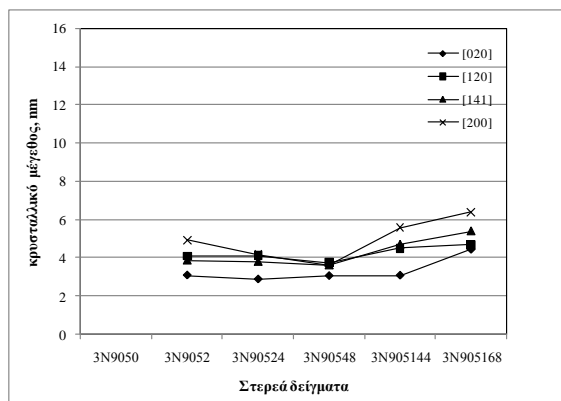
(α)



(β)

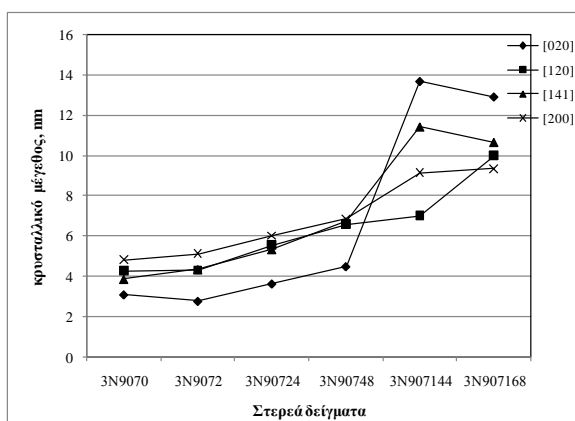
**Σχήμα 7.1.11.** Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων βαιμιτών κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [020], [120], [140] και [200] για τα δείγματα (α) 3N606Z και (β) 3N607Z, με  $0 < Z < 168$  ώρες

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.1.12 παρουσιάζεται η επίδραση της γήρανσης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν στην υψηλότερη θερμοκρασία των 90°C. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η επίδραση του χρόνου γήρανσης ήταν εντονότερη με την αύξηση του pH, με τους κρυσταλλίτες όμως να διατηρούνται σε μεγέθη της τάξης μερικών νάνο-μέτρων. Για τις τιμές pH 5 και 6, η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [200] ήταν πιο έντονη σε σχέση με την ανάπτυξή τους κατά τη διεύθυνση [020] (Σχήματα 7.1.12α και β), δηλαδή οι κρυσταλλίτες πιθανώς μοιάζουν με πλακίδια. Για την τιμή pH7, το μήκος των κρυσταλλιτών παρέμεινε μεγαλύτερο από το πάχος τους για χρόνους γήρανσης μικρότερους από 48 ώρες. Περαιτέρω γήρανση οδήγησε σε μια επιλεκτική ανάπτυξη των κρυσταλλιτών προς την κύρια κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] (Σχήμα 7.1.12γ), δηλαδή προς κρυσταλλίτες μεγαλύτερου πάχους.



(α)

(β)



(γ)

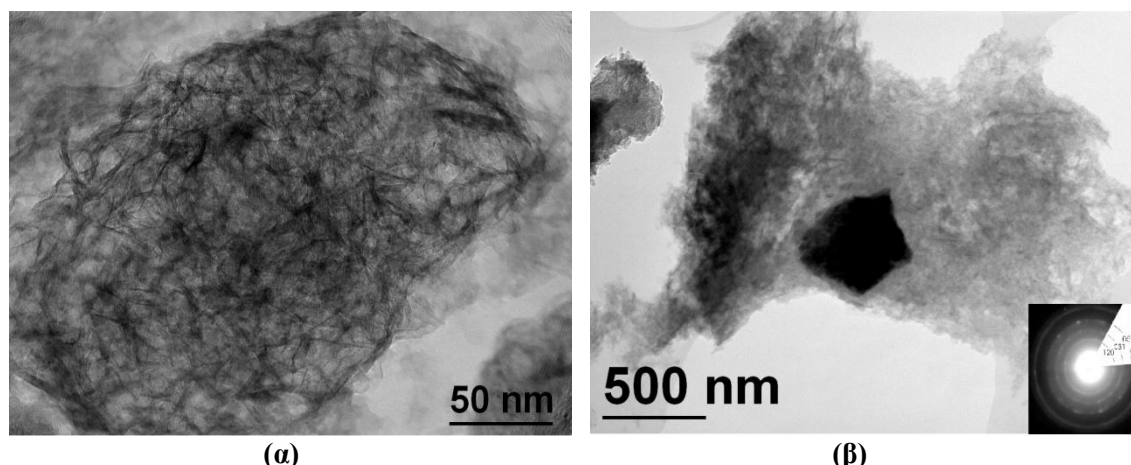
**Σχήμα 7.1.12.** Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων βαιμιτών κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [020], [120], [140] και [200] για τα δείγματα (α) 3N905Z, (β) 3N906Z και (γ) 3N907Z, με  $0 < Z < 168$  ώρες

### Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Η αλλαγή στη μορφολογία των κρυσταλλιτών με το χρόνο γήρανσης, επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες που λήφθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) στα δείγματα 3N9070 και 3N907168, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1.13. Πιο συγκεκριμένα, ο βαιμίτης 3N9070 φαίνεται να αποτελείται από άμορφη και κρυσταλλική φάση, με την τελευταία να περιέχει ίνες πάχους και μήκους μερικών νάνο-μέτρων (Σχήμα 7.1.13α). Γήρανση του ίδιου δείγματος για 168 ώρες (Σχήμα 7.1.13β) οδήγησε σε αύξηση του πάχους των κρυστάλλων και μείωση του μήκους τους, μορφολογία που είχε ήδη καταγραφεί και από τα κρυσταλλικά μεγέθη. Στην ίδια εικόνα η σκούρα περιοχή που παρουσιάζεται έχει μέγεθος περίπου 500nm και αποτελεί μια πολυ-κρυσταλλική περιοχή, όπως φανερώνεται από το διάγραμμα περίθλασης της περιοχής αυτής το οποίο αποτελείται από ανακλάσεις σχήματος δακτυλίων και δείχνει επιπλέον την καλή ανάπτυξη των κρυσταλλιτών προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Από το Σχήμα 7.1.13 επιβεβαιώνεται λοιπόν και το εξαιρετικά μικρό κρυσταλλικό μέγεθος (της τάξης μερικών νάνο-μέτρων) των δειγμάτων 3N9070 και 3N907168 που υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer, καθώς και όλων των υπολοίπων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι οποίοι όπως ήδη έχει αναφερθεί αποτελούνται από κρυστάλλους μικρότερου μεγέθους. Με την πειραματική διαδικασία λοιπόν που περιγράφηκε στην

παρούσα παράγραφο, είναι δυνατή η καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με μέσο κρυσταλλικό μέγεθος μικρότερο από 50nm.



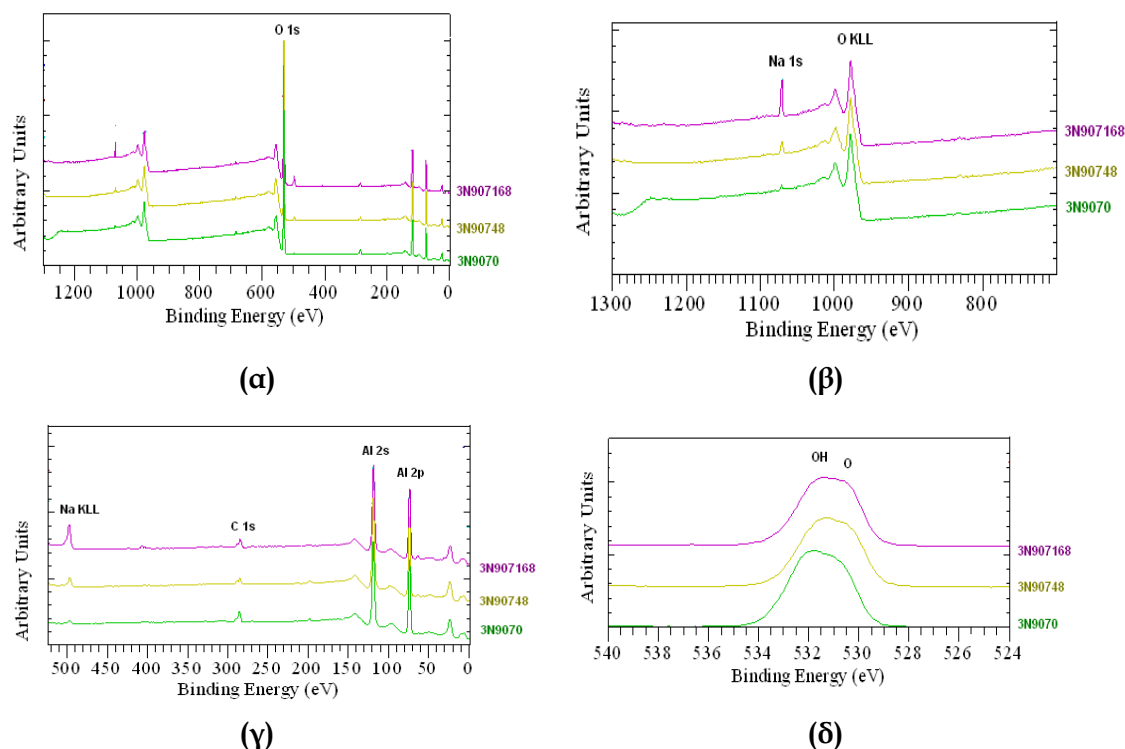
**(α)** **(β)**  
**Σχήμα 7.1.13.** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) για τα δείγματα (α) 3N9070 και (β) 3N907168, για το οποίο φαίνεται και η περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής

#### **Ανάλυση XPS σε επιλεγμένα δείγματα**

Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, οι μεγαλύτερες αλλαγές στην κρυσταλλική δομή των καταβυθισμένων βαιμιτών προέκυψαν με παρατεταμένη γήρανσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (90°C) και pH (τιμή 7). Για το λόγο αυτό, κρίθηκε ενδιαφέρουσα η μελέτη της επιφάνειας στα πρώτα κατακρυσμίσματα που ελήφθησαν στις συνθήκες αυτές (3N9070) καθώς και σε αυτά μετά από μεσαίους και παρατεταμένους χρόνους γήρανσης, 3N90748 και 3N907168, αντίστοιχα.

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.1.14 παρουσιάζονται (α) όλο το φάσμα ανάλυσης επιφάνειας με τη μέθοδο XPS (survey scan), β) η περιοχή του φάσματος ανάλυσης όπου υπάρχει η κορυφή που αντιστοιχεί στην εκπομπή φωτοηλεκτρονίων από την υποστοιβάδα 1s του ατόμου του Na και Auger ηλεκτρονίων κατά τη μετάβαση KLL στο άτομο του O, γ) η περιοχή του φάσματος ανάλυσης που περιέχει κορυφές φωτοηλεκτρονίων από την υποστοιβάδα 1s του C 2s και 2p του Al και Auger ηλεκτρονίων από το άτομο του Na, και δ) φάσματα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ηλεκτρονική υποστοιβάδα 1s των O.

Όπως φαίνεται από τα φάσματα (β) και (γ), όλα τα δείγματα περιέχουν μικρές ποσότητες Na το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο νάτριο του αργιλικού διαλύματος. Με αύξηση του χρόνου γήρανσης παρατηρείται επίσης αύξηση στο περιεχόμενο στην επιφάνεια των βαιμιτών νατρίου, η οποία πιθανώς οφείλεται στον εγκλωβισμό ή τη φυσική ρόφηση νατρίου λόγω της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων βαιμίτη. Η συγκέντρωση του νατρίου μετρήθηκε στα δείγματα αυτά, και βρέθηκε μέσα στα επιτρεπτά όρια για χρήση του βαιμίτη σε διάφορες εφαρμογές [2,123] όπως παρουσιάζεται σε επόμενη παράγραφο (**Ποσότητα δεσμευμένου Na<sub>2</sub>O στο βαιμίτη, σελ.111**). Η εμφάνιση C (Σχήμα 7.1.14 γ) μπορεί να αποδοθεί στην πλαστική συσκευασία αποθήκευσης των AlOOH. Τέλος, η παρουσία Al και O στα δείγματα ήταν προφανώς αναμενόμενη [1, 14, 114].



**Σχήμα 7.1.14.** Φάσματα ανάλυσης επιφάνειας με τη μέθοδο XPS α) όλο το φάσμα, (β) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του Na, (γ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του C, και (δ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του O.

Κάνοντας εστίαση στην περιοχή του φάσματος της ενέργειας δεσμού όπου εμφανίζεται το O, παρατηρείται μια διπλή κορυφή, με την αριστερή να αντιστοιχεί σε OH και τη δεξιά σε O, όπως φαίνεται Σχήμα 7.114 (δ). Από το σχήμα αυτό φαίνεται μια μικρή υπεροχή των OH έναντι των O στο δείγμα 3N9070, ενώ αύξηση του χρόνου γήρανσης οδήγησε σε σχεδόν ισούψεις κορυφές (δείγματα 3N90748 και 3N907168). Καθώς η ενέργεια O1s των OH (περίπου 531-532eV) είναι αρκετά κοντά με αυτή των H<sub>2</sub>O (περίπου 533 eV) [97], δεν είναι εύκολη η απόδοση της αριστερής κορυφής στο Σχήμα 7.1.14δ αποκλειστικά σε OH ή H<sub>2</sub>O. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση XPS αναφέρεται σε βάθος δείγματος έως και 10nm, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ OH επιφάνειας και δομής, δεδομένου του πάχους των κρυσταλλιτών (3-13nm).

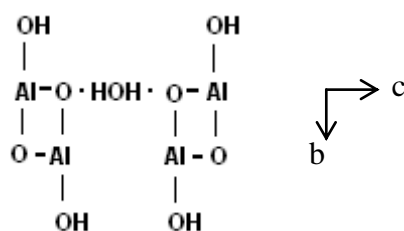
Αντίστοιχη ανάλυση σε δείγματα ψεύδο-βαιμίτη και κρυσταλλικού βαιμίτη [124] έχει δείξει την υπεροχή του αριθμού των O στον τελευταίο, γεγονός που συνάδει και με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, στα οποία με την αύξηση της κρυσταλλικότητας μειώνεται ο αριθμός των OH.

Στο Σχήμα 7.1.15 (α) παρουσιάζεται το φάσμα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή υποστοιβάδα 2p του Al. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, αύξηση του χρόνου γήρανσης οδήγησε σε μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί σε Al προς χαμηλότερη ενέργεια δεσμού. Η μείωση της ενέργειας δεσμού με τη γήρανση, μπορεί να είναι αποτέλεσμα μεταφοράς - ανακατανομής ηλεκτρονιακού φορτίου (ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια, ενώ υπονοεί πως τα δείγματα παρουσιάζουν καλύτερη αγωγιμότητα και κατ' επέκταση καλύτερη κρυστάλλωση [124] κατά σειρά 3N9070<3N90748<3N907168, όπως άλλωστε προέκυψε και από την κρυσταλλογραφική ανάλυση των δειγμάτων αυτών.



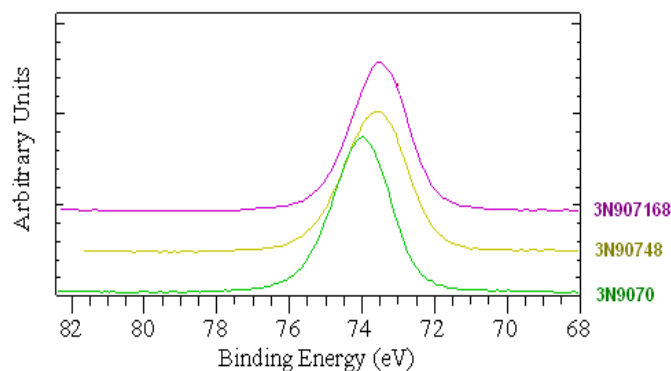
Τέλος, η αυξημένη αγωγιμότητα σημαίνει ότι είτε γύρω από το Al της δομής υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων είτε τα ηλεκτρόνια αυτά είναι πιο κινητικά.

Στο Σχήμα 7.1.15(β) παρουσιάζεται το διάγραμμα των παραμέτρων Auger [107]. Στο διάγραμμα αυτό, οι κόκκινες γραμμές μικρότερης κλίσης αντιστοιχούν στην παράμετρο α (παράμετρος τελικής κατάστασης) ενώ οι πράσινες γραμμές (κλίση 3), στην παράμετρο β (παράμετρος αρχικής κατάστασης). Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η αύξηση του χρόνου γήρανσης οδήγησε σε αύξηση της παραμέτρου α, πιθανώς ως αποτέλεσμα καλύτερης κρυσταλλικότητας. Όσον αφορά στην παράμετρο β, αυτή φαίνεται να είναι ίδια για τα δείγματα 3N90748 και 3N907168 και μεγαλύτερη για το δείγμα 3N9070. Η μεγαλύτερη παράμετρος β για το δείγμα αυτό, αντιστοιχεί σε πιο θετικό δυναμικό Madelung, V. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [1], στον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη είναι δυνατή η σύνδεση μεταξύ των διπλών αλυσίδων  $[Al(OH)_2]$  με τρόπο που περιγράφεται σχηματικά ως ακολούθως:

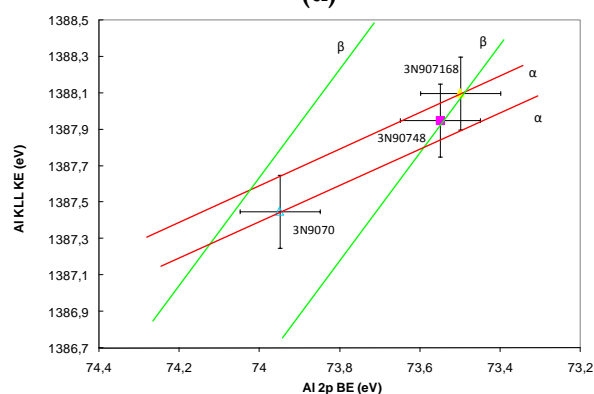


σχηματίζοντας μια γέλη αποτελούμενη από δίκτυο πολυμερών. Επιπλέον η ίδια πηγή αναφέρει ότι το περιεχόμενο μοριακό νερό, αν εξαιρέσουμε το «μετακινούμενο» νερό στους μέσο- και μακρο-πόρους, είναι δυνατό να συνδεθεί με τη ζελατινώση φάση με διάφορους τρόπους. Ως αποτέλεσμα της ημιτελούς πολυσυμπύκνωσης, το H<sub>2</sub>O μπορεί να καταλάβει τις θέσεις των οξυγόνων και υδροξυλίων των αλυσίδων της κρυσταλλικής φάσης (όπως έχει ήδη αναφερθεί ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης αποτελείται από άμορφη και κρυσταλλική φάση). Το γεγονός αυτό δημιουργεί τάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα λόγω της παραμόρφωσης των πολυέδρων Al(O,OH)<sub>6</sub> με αποτέλεσμα, εκτός των άλλων, την προσθήκη θετικού φορτίου, που προκύπτει με την αντικατάσταση ενός αρνητικού ιόντος από το ουδέτερο μόριο του νερού. Έτσι, το λιγότερο κρυσταλλικό δείγμα 3N9070, το οποίο προφανώς περιέχει και τον μεγαλύτερο αριθμό νερών, παρουσιάζει μια περισσότερο θετική τιμή V (για το Al) σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

Τέλος, με βάση τη μεταβολή του δυναμικού, φαίνεται ότι αύξηση του χρόνου γήρανσης οδηγεί σε καλύτερη αγωγιμότητα των στερεών και κατ'επέκταση στην καλύτερη κρυστάλωσή τους, όπως άλλωστε φάνηκε και από τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα (Σχήμα 7.1.5γ).



(α)



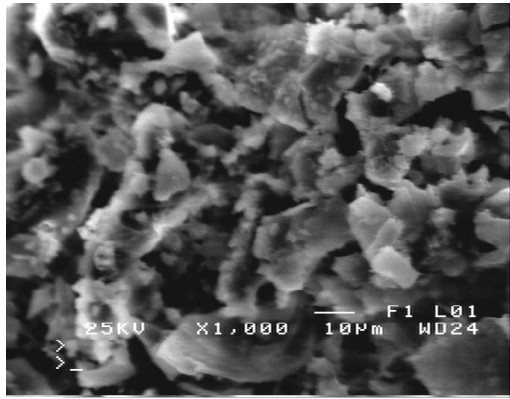
(β)

Σχήμα 7.1.15. (α) Φάσμα ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή υλοστοιβάδα 2p του Al (β) διάγραμμα των παραμέτρων Auger

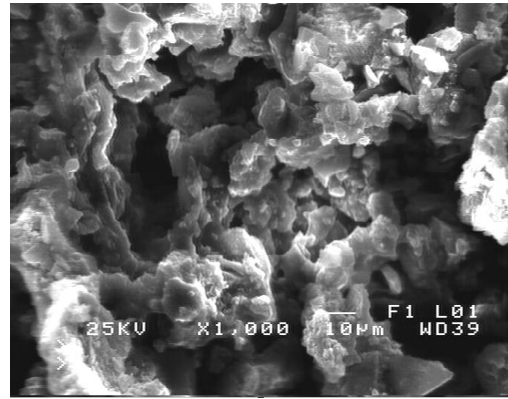
### Μορφολογία καταβροθισμένων σωματιδίων

Η μορφολογία των στερεών κατακρυμνισμάτων βαιμίτη που παρήχθησαν έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, ενώ χαρακτηριστικές φωτογραφίες των στερεών 3N3070, 3N6070 και 3N9070 παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.1.16 α, β, γ, αντίστοιχα. Οι φωτογραφίες των στερεών αυτών επιλέχθηκαν καθώς αντιστοιχούν είτε σε πρόδρομες φάσεις σχηματισμού βαιμίτη (3N3070) είτε σε νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη (3N6070, 3N9070).

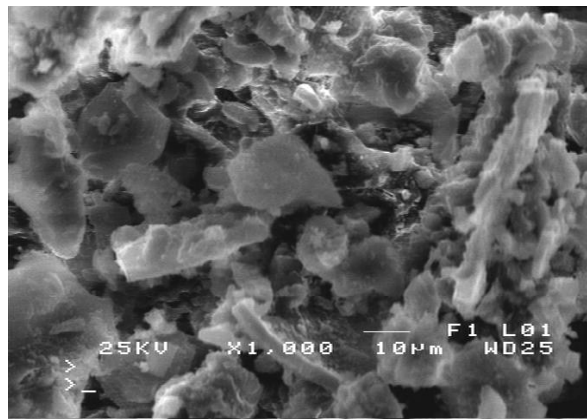
Από τις φωτογραφίες του Σχήματος 7.1.16, αναδεικνύεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μορφολογία των κατακρυμνισμάτων που συντέθηκαν αμέσως μετά την εξουδετέρωση του υπέρκορου αργλικού διαλύματος (χρόνος  $t_0$ ) σε pH7. Πιο συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται πως με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, τα πρώτα κατακρυμνίσματα που σχηματίστηκαν αποτελούνταν από άμορφα συσσωματώματα, εξαιρετικά λεπτομερή κατακρυμνίσματα ( $<1\mu\text{m}$ ) και νιφάδες. Αύξηση της θερμοκρασίας τιλοδότησης είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων αποτελούμενων από εξαιρετικά λεπτομερή σωματίδια μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας, αλλά και πάλι τα στερεά παρουσίαζαν άμορφες περιοχές.



(α)



(β)

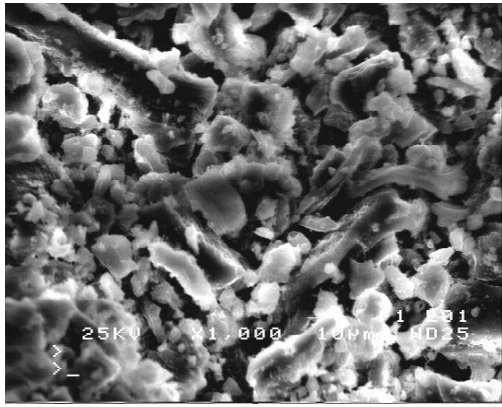


(γ)

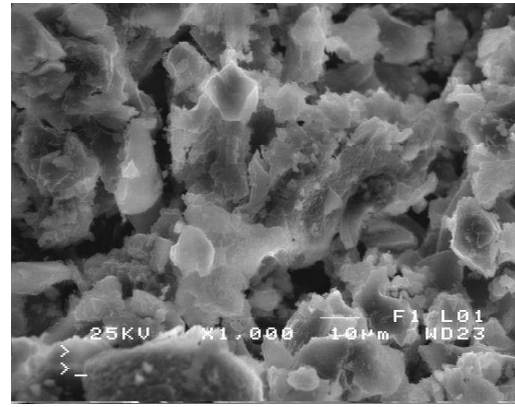
**Σχήμα 7.1.16.** Επίδραση της θερμοκρασίας στην μορφολογία των κατακρυσμισμάτων βαιμίτη (α) 3N3070, (β) 3N6070 και (γ) 3N9070

Το pH ήταν ο παράγοντας που επηρέασε περισσότερο την κρυσταλλικότητα των κατακρυσμισμάτων όπως έχει ήδη συζητηθεί στις προηγούμενες παραγράφους και αναδεικνύεται και με τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής σάρωσης του ακόλουθου Σχήματος 7.1.17. Αύξηση του pH από 5 σε 7 είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη περισσότερων κρυστάλλων και επιφανειών ανάπτυξης ενώ ταυτόχρονα οδήγησε σε στερεά καλύτερης κρυσταλλικότητας αποτελούμενων από μεγαλύτερα σωματίδια.

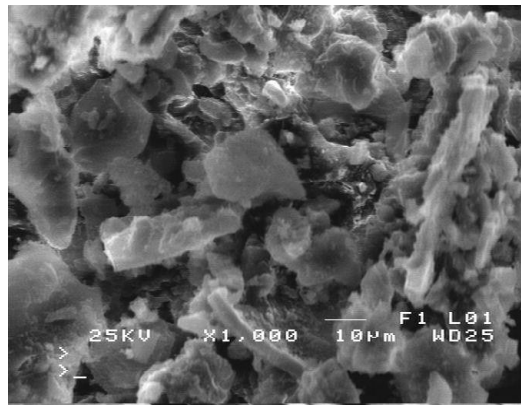
Τέλος στο Σχήμα 7.1.18 α και β, παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου γήρανσης στη μορφολογία των σωματιδίων. Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες που παρουσιάζονται για τα στερεά 3N9050 και 3N905168, αντίστοιχα, η γήρανση του προκύπτοντα πολφού οδήγησε στην αύξηση της κρυσταλλικότητας, γεγονός που είχε φανεί και από τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα (Σχήμα 7.1.5). Η γήρανση, οδήγησε επίσης σε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς, σύμφωνα με τη θεωρία [119] όλα τα συστήματα τείνουν προς τη θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία επιτυγχάνεται όταν όλη η καταβυθισμένη ύλη συγκεντρωθεί σε ένα και μοναδικό σωματίδιο.



(α)

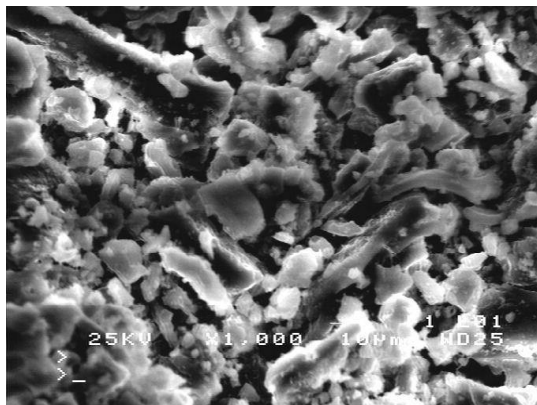


(β)

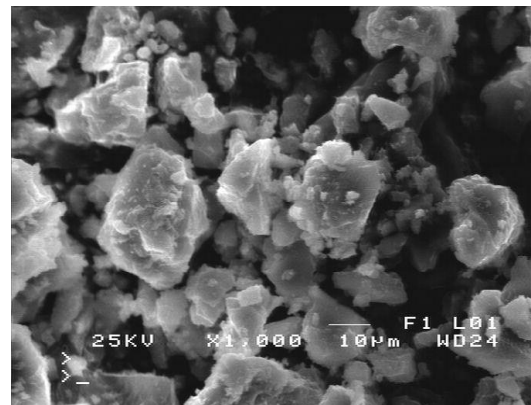


(γ)

**Σχήμα 7.1.17.** Επίδραση του pH στη μορφολογία των κατακρυσμισμάτων βαιμίτη (α) 3N9050, (β) 3N9060 και (γ) 3N9070



(α)



(β)

**Σχήμα 7.1.18.** Επίδραση του χρόνου γήρασης στη μορφολογία των κατακρυσμισμάτων βαιμίτη (α) 3N9050, (β) 3N905168

#### Ποσότητα δεσμευμένου $\text{Na}_2\text{O}$ στο βαιμίτη

Όλα τα δείγματα βαιμίτη που συλλέχθηκαν μετά από γήραση μιας εβδομάδας, μετρήθηκαν ως προς το δεσμευμένο στην επιφάνειά τους νάτριο. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι το δεσμευμένο  $\text{Na}_2\text{O}$  ήταν 0.039%, τιμή εξαιρετικά χαμηλότερη από τη μέγιστη επιτρεπόμενη για μεταλλουργική (0.4%) ή για ενεργή αλούμινα (0.35-1.6%) [2, 123].

#### 7.1.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης πειραματικής σειράς

Με την παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η χρησιμοποίηση υπέρκορου αργλικού διαλύματος, συγκέντρωσης ίσης με αυτή των διαλυμάτων που προκύπτουν από τη διεργασία Bayer (120g/l Na<sub>2</sub>O, 132g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση βαιμίτη. Από τις πειραματικές διαδικασίες που παρουσιάστηκαν στις παραγράφους 6.1-6.3, είχε προκύψει το συμπέρασμα ότι απ' ευθείας εξουδετέρωση τέτοιων διαλυμάτων οδηγεί σε κατακρυμνίσματα μπαγερίτη ή γιββσίτη ή ακόμα μιγμάτων τους με μικρές ποσότητες βαιμίτη, σε καμία όμως περίπτωση δεν είχε επιτευχθεί η καταβύθιση καθαρού βαιμίτη. Η αλλαγή στη διαδικασία ανάμειξης των διαλυμάτων που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 7.1 αποδείχθηκε αποτελεσματική και ικανή να οδηγήσει στην καταβύθιση βαιμίτη και μάλιστα με μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των νανομέτρων, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε η θερμοκρασία τιτλοδότησης και το τελικό pH επηρέασαν κυρίως τη φάση της ένυδρης αλούμινας που καταβυθίστηκε. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας τιτλοδότησης οδήγησε στη σύνθεση νανο-κρυστάλλων καθαρού βαιμίτη σε χαμηλότερες τιμές pH. Ο χρόνος γήρανσης, επηρέασε ως επί το πλείστον την κρυσταλλικότητα των στερεών, με αυξημένους χρόνους να οδηγούν σε καλύτερη κρυσταλλικότητα. Η κρυσταλλικότητα των στερεών σωματιδίων ήταν μια ιδιότητα που φάνηκε να επηρεάζεται επίσης από τη θερμοκρασία και το pH, με υψηλές θερμοκρασίες και pH να οδηγούν σε αύξηση της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους φάνηκε ότι για τους βαιμίτες που συντέθηκαν ανεξάρτητα από τις πειραματικές συνθήκες, αρχικά ευνοήθηκε η ανάπτυξη των κρυστάλλων προς τις διευθύνσεις [120], [140], [200]. Με τη γήρανση, ευνοήθηκε και η ανάπτυξη προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (020), ενώ ανάπτυξη προς τα επίπεδα (131) και (151) απαιτούσε υψηλό pH και την πάροδο πολλών ημερών (6 με 7 ημέρες).

Συνοψίζοντας, υψηλές τιμές θερμοκρασίας και pH καθώς και μεγάλη διάρκεια γήρανσης, φάνηκε πως ευνοούν τη σύνθεση κατακρυμνισμάτων νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη αυξημένης κρυσταλλικότητας, ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην παρούσα παράγραφο 7.1. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με μελέτες όπου αναφέρεται η ίδια επίδραση της θερμοκρασίας [14,12, 20], του pH και του χρόνου γήρανσης [31] στην κρυσταλλικότητα κατακρυμνισμάτων βαιμίτη.

Το πιο σημαντικό συμπέρασμα της συζήτησης που προηγήθηκε, είναι το γεγονός ότι τα διαλύματα που προκύπτουν κατά τη διεργασία Bayer μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση βαιμίτη. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποτελέσει το έναυσμα για την ανάπτυξη μιας διαδικασίας χαμηλού κόστους για την παραγωγή νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη με ελεγχόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες και μορφολογία, ικανού να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε καταλυτικές εφαρμογές.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους, η μορφολογία των στερεών που δημιουργούνται με υδροθερμική σύνθεση επηρεάζεται, εκτός από τη θερμοκρασία, την οξύτητα και το χρόνο γήρανσης, συνθήκες που μελετήθηκαν ήδη, από την παρουσία διαφόρων ανιόντων στο διάλυμα, τον τρόπο ανάμειξης των διαλυμάτων και τη συγκέντρωσή τους. Στα πειράματα που παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους μελετώνται όλοι οι προαναφερθέντες παράγοντες.

Προκειμένου να γίνει αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αλλά και να σχεδιαστεί η ακολουθία των πειραμάτων, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση των παραγόντων αυτών στην ειδική επιφάνεια και στην κατανομή του πορώδους των στερεών που συντέθηκαν σε κάθε περίπτωση, ενώ μελετήθηκε και η θερμική σταθερότητά τους σε ένα εύρος θερμοκρασιών από σχεδόν 400 έως και 1100°C. Οι ιδιότητες αυτές επιλέχθηκαν καθώς αποτελούν βασικό κριτήριο χρησιμοποίησης των βαιμιτών ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση καταλυτών.

## 7.2 Επίδραση παρουσίας διαφόρων ανιόντων

### 7.2.1 Εισαγωγή

Στην προηγούμενη παράγραφο 7.1 προσδιορίστηκαν οι πειραματικές συνθήκες (T, pH, χρόνος γήρανσης) που ευνοούν την καταβύθιση βαιμίτη αποτελούμενου από κρύσταλλους της τάξης των νάνο-μέτρων (βλ. Σχήμα 7.1.6). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [11,108,111-114, 125] η παρουσία διαφόρων ανιόντων κατά τη σύνθεση βαιμίτη με ήπιες χημικές μεθόδους (πχ. καταβύθιση) επηρεάζουν τόσο τη μορφολογία όσο και την περιεκτικότητα του βαιμίτη σε ακαθαρσίες. Παράλληλα, η μορφολογία και η παρουσία ακαθαρσιών επηρεάζουν τη μορφολογία και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των μεταβατικών αλουμινών που προέρχονται με θερμική κατεργασία των βαιμιτών αυτών, με αποτέλεσμα να καθορίζουν τις εφαρμογές τους [125].

Με την παρούσα μελέτη επιχειρείται η κατανόηση της επίδρασης διαφόρων ανιόντων στις ιδιότητες του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη καθώς και των προϊόντων που προκύπτουν με θερμική επεξεργασία του.

### 7.2.2 Πειραματική διαδικασία

Κατά τα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκε τιτλοδότηση διαλυμάτων διαφόρων οξέων ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) συγκέντρωσης 2N και όγκου 400ml με υπέρκορο αργλικό διάλυμα στους 60°C μέχρι πλήρους εξουδετέρωσης του οξέος (pH7). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 5.4, με τη διαφορά ότι ο χρόνος γήρανσης περιορίστηκε στις 24 ώρες. Οι συνθήκες θερμοκρασίας, pH και χρόνου γήρανσης επιλέχθηκαν από τα αποτελέσματα της προηγούμενης σειράς πειραμάτων (παράγραφος 7.1), καθώς αποτελούν ήπιες συνθήκες για την καταβύθιση καθαρού νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη. Τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ήταν τα ίδια που χρησιμοποιήθηκαν και σε προηγούμενη πειραματική σειρά που περιγράφηκε στην παράγραφο 6.1. Το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  επιλέχθηκε να μελετηθεί ως αντιπροσωπευτικό οργανικό οξύ, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και σε άλλες μελέτες [25].

Για λόγους ευκολίας, τα δείγματα βαιμίτη που προέκυψαν θα συμβολίζονται ως 3BX60724, με το 3 να αντιστοιχεί στο ρυθμό προσθήκης του αργλικού διαλύματος (3ml/min), το B σε βαιμίτη και το X σε N, Cl, S και CH αντίστοιχα για κάθε οξύ που εξουδετερώθηκε  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (το  $\text{H}_3\text{PO}_4$  δεν αναφέρεται γιατί δεν οδήγησε στην καταβύθιση βαιμίτη). Τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας θα συμβολίζονται ως 3BX60724\_calY, όπου Y αντιστοιχεί στη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας. Για παράδειγμα, ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης που καταβυθίστηκε με προσθήκη 3ml/min ΥΑΔ σε διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COOH}$  στους 60°C, για pH7 και μετά από 24ώρες γήρανση θα συμβολίζεται ως 3BCH60724 ενώ το προϊόν θερμικής του επεξεργασίας στους 650°C ως 3BCH60724\_cal650.

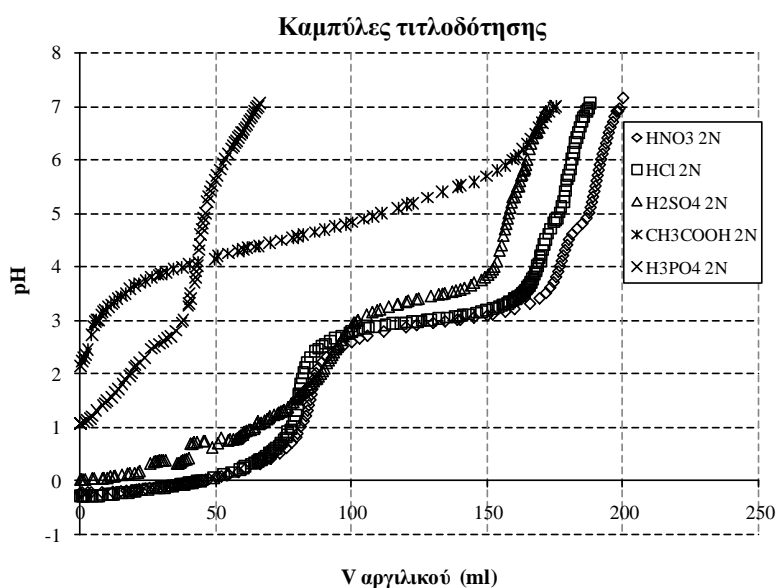
### 7.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### Καμπύλες τιτλοδότησης

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης που προέκυψαν κατά την τιτλοδότηση των διαφόρων οξέων με το ΥΑΔ στους 60°C μέχρι πλήρους εξουδετέρωσής τους (pH7).

Όπως φαίνεται και από τις καμπύλες τιτλοδότησης του σχήματος αυτού, το αρχικό pH ήταν διαφορετικό για κάθε οξύ (εκτός από την περίπτωση των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ ).

Αυτό οφείλεται στη φύση των οξέων που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα όλα τα οξέα έχουν κανονικότητα 2N (η κανονικότητα επιλέχθηκε για την περιγραφή της συγκέντρωσης των διαλυμάτων καθώς πρόκειται για πειράματα τιτλοδότησης). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις όμως σε mol/l διαφέρουν και αντιστοιχούν σε 2M για τα HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, 1M για το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 2/3M για το H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Έτσι, το pH που μετρήθηκε σε κάθε διάλυμα οξέος πριν την έναρξη της καταβύθισης ήταν για τα ισχυρά μονοπρωτικά οξέα HNO<sub>3</sub> και HCl -0.24 και -0,3 αντίστοιχα, όσο δηλαδή προκύπτει και από αντίστοιχους υπολογισμούς (-0.3), για το ισχυρό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 (K<sub>a1</sub>=1, K<sub>a2</sub>= 1,2·10<sup>-2</sup>, τιμή μετά από υπολογισμούς: pH0.04), για το ασθενές H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1.06 (σταθερές διάσπασης K<sub>a1</sub>= 7.1·10<sup>-3</sup>, K<sub>a2</sub>= 6.3·10<sup>-8</sup> και K<sub>a3</sub>= 4.2·10<sup>-13</sup>, τιμή pH που υπολογίστηκε: 1.11) και τέλος για το ασθενές CH<sub>3</sub>COOH, 2.14 (σταθερά διάσπασης K<sub>a</sub> = 1.8·10<sup>-5</sup>, τιμή pH μετά από υπολογισμούς: 2.22).



**Σχήμα 7.2.1.** Καμπύλες τιτλοδότησης HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH και H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2N με υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασία 60°C

Από τη διαφορετική μορφή που παρουσιάζουν οι καμπύλες τιτλοδότησης για κάθε οξύ, φαίνεται ότι η παρουσία διαφορετικών ιόντων επηρέασε διαφορετικά τη διαδικασία υδρόλυσης - καταβύθισης του στερεού.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2.1 η παρουσία της ίδιας συγκέντρωσης ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup> έχει την ίδια επίδραση στην καταβύθιση, με τις καμπύλες τιτλοδότησης σχεδόν να ταυτίζονται. Πράγματι, οι καμπύλες τιτλοδότησης που αντιστοιχούν στην προσθήκη υπέρκορου αργιλικού διαλύματος σε HNO<sub>3</sub> και HCl 2N, παρουσίασαν τρεις διακριτές περιοχές ίδιας μορφής και εύρους (Περιοχή I pH<2, Περιοχή II 2<pH<4 και Περιοχή III 4<pH<7), οι οποίες έχουν αναλυθεί στην παράγραφο 7.1.3. Η συμπεριφορά αυτή της ταύτισης των καμπύλων τιτλοδότησης υπό πανομοιότυπες συνθήκες και συγκεντρώσεις ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup>, έχει παρατηρηθεί και από άλλες έρευνες [123], κατά τις οποίες πραγματοποιείται εξουδετέρωση αλάτων AlCl<sub>3</sub> και Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> με προσθήκη βάσης, και οι οποίες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία υδρόλυσης - καταβύθισης δεν επηρεάζεται από την επιλογή ύπαρξης ιόντων Cl<sup>-</sup> ή NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Τα ιόντα αυτά φαίνεται να επηρεάζουν μόνο τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, όπως θα δούμε στις επόμενες παραγράφους.



Στην περίπτωση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , η καμπύλη τιτλοδότησης παρουσίασε επίσης τρεις διακριτές περιοχές:

Περιοχή I (pH<3): Στην καμπύλη τιτλοδότησης που αντιστοιχεί στο  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , παρατηρήθηκε εκθετική αύξηση της οξύτητας (όπως και στην περίπτωση των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ ) με τη διαφορά ότι ο αρχικός ρυθμός ανόδου του pH ήταν πολύ μεγαλύτερος στην περίπτωση της τιτλοδότησης με  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , καθώς αυτό είναι ασθενέστερο οξύ. Η απότομη αύξηση του pH για τιμές οξύτητας κοντά στο 1 αποδόθηκε, στην περίπτωση των νιτρικού και υδροχλωρικού οξέων, στο μετασχηματισμό των  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  σε  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  και  $\text{Al}^{3+}$  και την ταυτόχρονη απελευθέρωση  $\text{OH}^-$  στο διάλυμα (εξισώσεις 7.1.1 και 7.1.2). Στην περίπτωση του θειϊκού οξέος, η παρουσία των πολυμερών αυτών συμπλόκων είναι αμφίβολη καθώς το  $\text{SO}_4^{2-}$  παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα δημιουργίας συμπλόκων με το Al σε σχέση με τα ιόντα  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{Cl}^-$  [1, 111-114, 123], γεγονός που ενισχύει τον υψηλό ρυθμό ανόδου του pH.

Στη συνέχεια ο ρυθμός ανόδου pH γίνεται μικρότερος από αυτό στην περίπτωση τιτλοδότησης με  $\text{HNO}_3$  ή  $\text{HCl}$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [113, 123], σε όξινα διαλύματα που περιέχουν ιόντα  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ , πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Επομένως, τα ενυδατωμένα ιόντα αργιλίου που κυριαρχούν σε pH<2 αντιδρούν με τα θειϊκά ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα σχηματίζοντας το σύμπλοκο  $\text{AlSO}_4^+$ . Η συνεχής προσθήκη του ΥΑΔ μετατοπίζει την ισορροπία των αντιδράσεων αυτών προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων συμπλόκων  $\text{AlSO}_4^+$ . Επιπλέον τοπικά, και γύρω από κάθε σταγόνα προστιθέμενου ΥΑΔ κυριαρχούν έντονες βασικές συνθήκες που οδηγούν σε υδροξυλιωμένα σύμπλοκα με χημικό τύπο  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ , ενώ τα πολυπυρηνικά υδρόξυ-σύμπλοκα του αργιλίου που σχηματίζονται στην περίπτωση τιτλοδότησης με  $\text{HNO}_3$  ή  $\text{HCl}$ , δεν εμφανίζονται. Έτσι, ένα μέρος των  $\text{OH}^-$  καταναλώνεται στην εξουδετέρωση της οξύτητας του όξινου διαλύματος θειϊκού οξέος και τα υπόλοιπα στο σχηματισμό των προαναφερθέντων συμπλόκων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται σταδιακή αύξηση pH στην καμπύλη τιτλοδότησης και όχι απότομη, όπως στην περίπτωση των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ . Τέλος, στην περιοχή αυτή pH το διάλυμα θόλωσε, γεγονός που οφείλεται στο στιγμιαίο σχηματισμό  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$  ή ενυδρών θειϊκών αλάτων του αργιλίου τα οποία επαναδιαλύονται αμέσως μετά τη διασπορά τους στο διάλυμα.

Περιοχή II (3<pH<4): Όπως φαίνεται στην καμπύλη τιτλοδότησης του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2.1, στην περιοχή αυτή το ΥΑΔ δεν παρουσιάζει μεγάλη τάση σταθεροποίησης του pH όπως παρατηρήθηκε στην αντίστοιχη περιοχή των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ , με αποτέλεσμα ο ρυθμός αύξησης του pH να είναι μεγαλύτερος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [108] τα ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  δημιουργούν με το  $\text{Al}^{3+}$  ευδιάλυτα σύμπλοκα (π.χ ενυδρο θειϊκό αργίλιο ή  $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ ).



Επομένως, λαμβάνει χώρα αντίδραση σχηματισμού ιζήματος (και όχι  $\text{AlOOH}$  ή  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) σε μικρότερη έκταση από ότι στην περίπτωση των  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ , με αποτέλεσμα να καταναλώνονται μεν  $\text{OH}^-$  αλλά με μικρότερο ρυθμό.

Περιοχή III (4<pH<7): Στην περιοχή αυτή οξύτητας, η διαλυτότητα του αργιλίου παίρνει τη χαμηλότερη τιμή της, οδηγώντας στην μαζική απομάκρυνσή του από το

διάλυμα και την καταβύθιση στερεού. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με κάποιους μελετητές [113] το στερεό που καταβυθίζεται αρχικά με προσθήκη ουρίας σε διαλύματα  $Al_2(SO_4)_3$  στους  $100^\circ C$  είναι μια άμορφη φάση με χημικό τύπο  $Al(OH)SO_4$  η οποία μετά από γήρανση σε βασικό διάλυμα οδηγεί σε κρυσταλλικό βαιμίτη. Στα συγκεκριμένα πειράματα, καθώς οι συνθήκες γήρανσης επιλέχθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων της προηγούμενης σειράς, δεν ελήφθησαν δείγματα αμέσως μετά το πέρας της τιτλοδότησης, με αποτέλεσμα να μην είναι γνωστή η φύση των πρώτων κατακρυμνισμάτων.

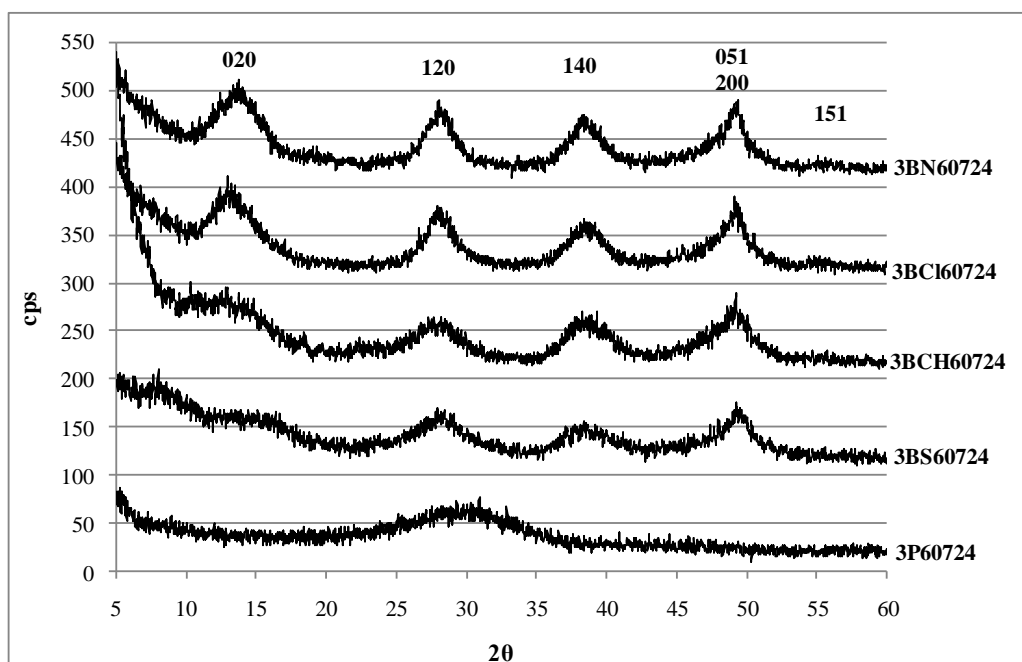
Από το Σχήμα 7.2.1 φαίνεται ότι οι Περιοχές II και III της καμπύλης τιτλοδότησης του  $H_2SO_4$  είναι μετατοπισμένη προς χαμηλότερους όγκους αργλικού διαλύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες των  $HNO_3$  και  $HCl$ , καθώς το  $H_2SO_4$  είναι ασθενέστερο οξύ.

Στην περίπτωση του  $CH_3COOH$ , η καμπύλη τιτλοδότησης παρουσιάζει δύο περιοχές (Περιοχή I:  $2 < pH < 5.5$  και Περιοχή II:  $5.5 < pH < 7$ ). Συγκρίνοντας τη μορφή της καμπύλης αυτής με τις αντίστοιχες των άλλων οξέων, η καμπύλη τιτλοδότησης που αντιστοιχεί στο οξικό οξύ περιλαμβάνει τις περιοχές II και III των άλλων οξέων, ενώ η περιοχή I δεν εμφανίζεται καθώς αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές pH. Η απουσία περιοχής σταθερού pH αλλά και ο μεγαλύτερος ρυθμός αύξησής του, μπορεί να αποδοθεί στην καταβύθιση μικρότερης ποσότητας  $AlOOH$ , άρα και μικρότερου ρυθμού κατανάλωσης  $OH^-$  σύμφωνα με την αντίδραση 7.1.4. Η καταβύθιση μικρότερης ποσότητας  $AlOOH$ , μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα δημιουργίας συμπλόκων ιόντων του αργιλίου με το οξικό οξύ.

Στην περίπτωση του  $H_3PO_4$ , η καμπύλη τιτλοδότησης ήταν χαρακτηριστική τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση. Από τη μορφή της καμπύλης καθώς και από την κρυσταλλογραφική ανάλυση του άμορφου στερεού που προέκυψε, μπορεί να θεωρηθεί ότι η συγκέντρωση του  $NaOH$  στο αργλικό διάλυμα ήταν εξαιρετικά υψηλή, με αποτέλεσμα τη σχεδόν ακαριαία εξουδετέρωση του διαλύματος οξέος. Επιπλέον, η απουσία τμήματος καμπύλης με μηδενική ή μικρή κλίση στην περιοχή  $pH > 3$  υπονοεί το σχηματισμό άλλου είδους ιζήματος (πέρα των  $AlOOH$  και  $Al(OH)_3$ ) που δεν καταναλώνει  $OH^-$ .

### ***Κρυσταλλογραφική Ανάλυση***

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.2 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων οξέων μετά από 24ώρες γήρανση στο μητρικό πολφό.



**Σχήμα 7.2.2.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που προέκυψαν κατά την τιτλοδότηση διαφόρων οξέων με ΥΑΔ στους 60°C και pH7 μετά από 24ώρες γήρανση

Στο σχήμα αυτό φαίνεται ότι 24ώρες γήρανση του πολφού υπό σταθερή θερμοκρασία 60°C και pH7 σε μητρικό διάλυμα που περιείχε διαφορετικά ανιόντα, ανάλογα με το οξύ που εξουδετερώθηκε, οδήγησαν στη σύνθεση βαιμίτη, οι κρύσταλλοι του οποίου αναπτύχθηκαν προς όλες τις κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ([020], [120], [140], [200]) δίνοντας εξαιρετικά ευρείες κορυφές υποδηλώνοντας την παρουσία άμορφης φάσης καθώς και μεγέθη κρυστάλλων της τάξης των νάνο-μέτρων. Εξαιρετική αποτελεί το στερεό 3P60724 (εξουδετέρωση H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του οποίου παρουσίασε μια εξαιρετικά ευρεία κορυφή που υποδηλώνει την παρουσία άμορφης φάσης και η οποία μπορεί να αποδοθεί σε φωσφορικά άλατα του αλουμινίου, όπως τα NaAl(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS # 36-0021), Al<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub> (JCPDS # 26-1009) και Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS # 31-1265). Στο Σχήμα 7.2.2 φαίνεται επίσης ότι το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του στερεού που προέκυψε με γήρανση παρουσία θειικών ιόντων (3BS60724) παρουσίασε μια ευρεία κορυφή για τιμές 2θ≈10°, η οποία αντιστοιχεί σε ένα ή μείγμα των παρακάτω: Al<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>·36H<sub>2</sub>O (JCPDS # 08-0076), 13Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (JCPDS # 11-0462), 11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (JCPDS # 11-0463), Al<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH)<sub>26</sub> (JCPDS # 29-0088) και Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O (JCPDS # 40-0499). Η ύπαρξη της κορυφής αυτής ενισχύει την υπόθεση που αναφέρθηκε στην περιγραφή της αντίστοιχης καμπύλης τιτλοδότησης, σύμφωνα με την οποία παρουσία θειικών ιόντων σχηματίζεται αρχικά μια άμορφη φάση βασικού θειικού αργιλίου ή αλάτων θειικού αργιλίου τα οποία μετά από γήρανση μετασχηματίζονται σε βαιμίτη.

Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι το στερεό που καταβυθίστηκε παρουσία οξικού οξέος είναι επίσης νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης, όπως δηλαδή και στις περιπτώσεις των HNO<sub>3</sub>, HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στην περίπτωση του οξικού οξέος κατά τη διάρκεια της καταβύθισης δεν πραγματοποιείται μετασχηματισμός των Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> σε Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> και Al<sup>3+</sup> αλλά το σύστημα ξεκινά από το σημείο όπου στο διάλυμα περιέχονται μόνο τα ιόντα Al<sup>3+</sup> καθώς και σύμπλοκα άλατα, όπως αναφέρεται στην αντίστοιχη παράγραφο.

### Κρυσταλλικότητα των κατακρυσμνισμάτων ΑΙΟ(ΟΗ) και μορφολογία κρυσταλλιτών

Στον Πίνακα 7.2.1 παρουσιάζονται το μέγεθος των κρυστάλλων των ΑΙΟΟΗ στις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις καθώς και το μέσο μέγεθός τους, όπως αυτό υπολογίστηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer. Προφανώς παρόμοιοι υπολογισμοί δεν έγιναν για το στερεό 3P60724. Στον πίνακα αυτό δεν παρουσιάζονται τιμές για το μέγεθος των κρυστάλλων των 3BS60724 και 3BCH60724 κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], λόγω της εξαιρετικά ευρείας αντίστοιχης κορυφής. Στην περίπτωση μάλιστα καταβύθισης παρουσία  $H_2SO_4$  ο υπολογισμός της αντίστοιχης τιμής θα εμπειρείχε μεγάλο σφάλμα λόγω της ύπαρξης δεύτερης κορυφής για τιμές  $2\theta \approx 10^\circ$  (Σχήμα 7.2.2).

Από τα μεγέθη που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.1 φαίνεται ότι η εικοσιτετράωρη γήρανση οδήγησε σε μεγέθη κρυστάλλων της τάξης μερικών νάνο-μέτρων. Η παρουσία ανιόντων  $Cl^-$  φαίνεται ότι εννόησε την ανάπτυξη μεγαλύτερων κρυστάλλων με τα  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $COOH^-$  να ακολουθούν. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν κυρίως προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [200] όπως έχει ήδη εξηγηθεί στην παράγραφο 7.1.3. Η παρουσία των ανιόντων  $CH_3COO^-$  μείωσε την ανάπτυξη των κρυστάλλων προς τον κύριο κρυσταλλογραφικό άξονα [020], υποννοώντας πάχος «κρυσταλλιτών» μικρότερο από τη μοναδιαία κυψελίδα δομής, δηλαδή δείγματα χαμηλής κρυσταλλικότητας (βλ. παράγραφο 7.1.3). Αντίθετα, τα δείγματα 3BN60724 και 3BCI60724 παρουσίασαν καλύτερη κρυσταλλικότητα, όπως άλλωστε φαίνεται και από τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα του Σχήματος 7.2.1.

**Πίνακας 7.2.1.** Εκτίμηση μεγέθους κρυσταλλιτών ΑΙΟΟΗ μετά από γήρανση 24ωρών παρουσία διαφόρων οξέων σε  $T=60^\circ C$ ,  $pH7$

κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις	οξύ			
	$HNO_3$	$HCl$	$H_2SO_4$	$CH_3COOH$
	μέγεθος κρυσταλλιτών (nm), από σχέση Scherrer			
020	2,536	3,102	-	-
120	3,545	4,392	3,302	2,843
140,031	2,949	3,502	3,399	2,680
051,200	4,819	5,839	5,269	3,519
μέσο μέγεθος (nm)	3,462	4,209	3,990	3,014
ενδοπλεγματική απόσταση $d_{020}$ (Å)	6,5055	6,7527	-	6,8044

Το μεγαλύτερο μέγεθος των κρυστάλλων του 3BCI60724 σε σχέση με τους κρυστάλλους του 3BN60724, προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, δε σημαίνει και καλύτερη κρυσταλλικότητα του πρώτου. Αντίθετα, το μεγάλο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BCI60724, οφείλεται σε νερό εγκλωβισμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα του, το οποίο προκαλεί τη «διαστολή» της κυψελίδας δομής του προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [1,112,124]. Έτσι, μεταξύ των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BN60724 και 3BCI60724, ο πρώτος παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες τιμές της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [020] ( $d_{020}$ ) των δειγμάτων αυτών. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2.1, η τιμή του  $d_{020}$  που αντιστοιχεί στον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη 3BN60724 (6,5055Å) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του δείγματος 3BCI60724 (6,7527Å). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μετατόπιση της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [020] σε τιμές μεγαλύτερες από αυτές που αντιστοιχούν στον κρυσταλλικό βαιμίτη (6.11Å)

αντικατοπτρίζει την κρυσταλλικότητα των βαιμιτών, καθώς μεγαλύτερες τιμές αντιστοιχούν σε λιγότερο κρυσταλλωμένα δείγματα. Με βάση λοιπόν και τη σχέση αυτή, αποδεικνύεται ότι ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BN60724 παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τον 3BCI60724. Συγκρίνοντας τέλος την τιμή της ενδοπλεγματικής απόστασης για όλα τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που ελήφθησαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία (Πίνακας 7.2.1), φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές του  $d_{020}$  είναι στο εύρος που αντιστοιχεί σε νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη, με το δείγμα 3BN60724 να παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή (καλύτερη κρυσταλλικότητα) ακολουθούμενο από τα δείγματα 3BCI60724 και 3BCH60724. Για το δείγμα 3BS60724, δεν μπορεί να δοθεί με ακρίβεια το  $d_{020}$  του βαιμίτη καθώς, η αντίστοιχη κορυφή στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του Σχήματος 7.2.2 αντιστοιχεί και σε μείγμα αλάτων θειϊκού αργιλίου.

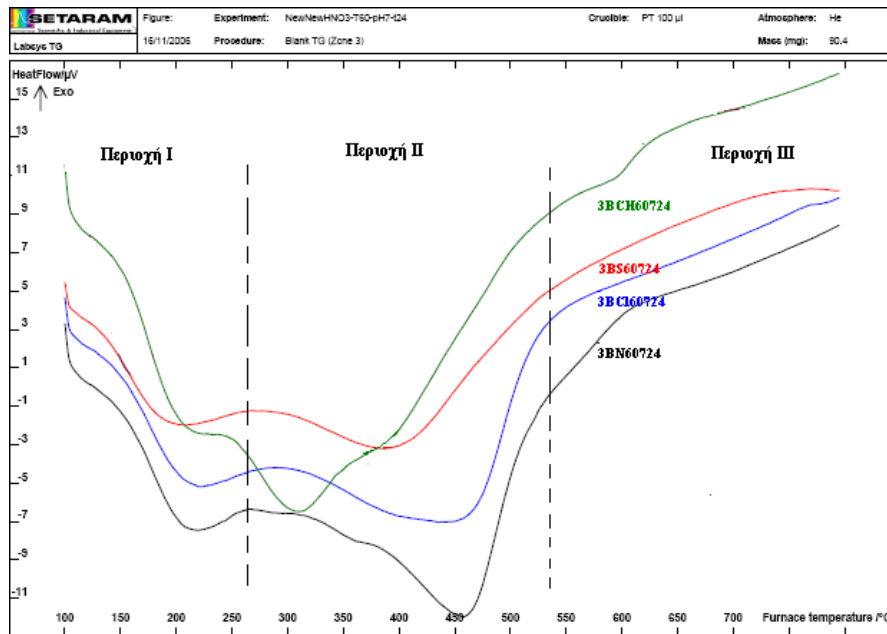
Σύμφωνα με τη θεωρία [7], οι κρύσταλλοι βαιμίτη είναι λεπτοί δίσκοι με το πάχος τους κατά μήκος της διεύθυνσης [020] με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος της κρυσταλλικής τους επιφάνειας να αποτελείται από επίπεδα παράλληλα στη διεύθυνση αυτή. Στην περίπτωση που η ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τον άξονα b είναι περιορισμένη, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία, η επιφάνεια των κρυστάλλων καλύπτεται από ασθενώς δεσμευμένο νερό [14], το οποίο προκαλεί και την αύξηση του  $d_{020}$ . Επομένως για τα δείγματα αυτά, η μειωμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά τον άξονα [020], ευνοεί την ύπαρξη ασθενώς ροφημένων νερών στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα τη μετατόπιση του  $d_{020}$ . Αντίθετα, στην περίπτωση του 3BCI60724 που παρουσίασε μεγαλύτερο πάχος κρυσταλλιτών (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], η μετατόπιση μπορεί να αποδοθεί και σε εγκλωβισμένα νερά μεταξύ των δομικών διπλοστοιβάδων του.

### **Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση**

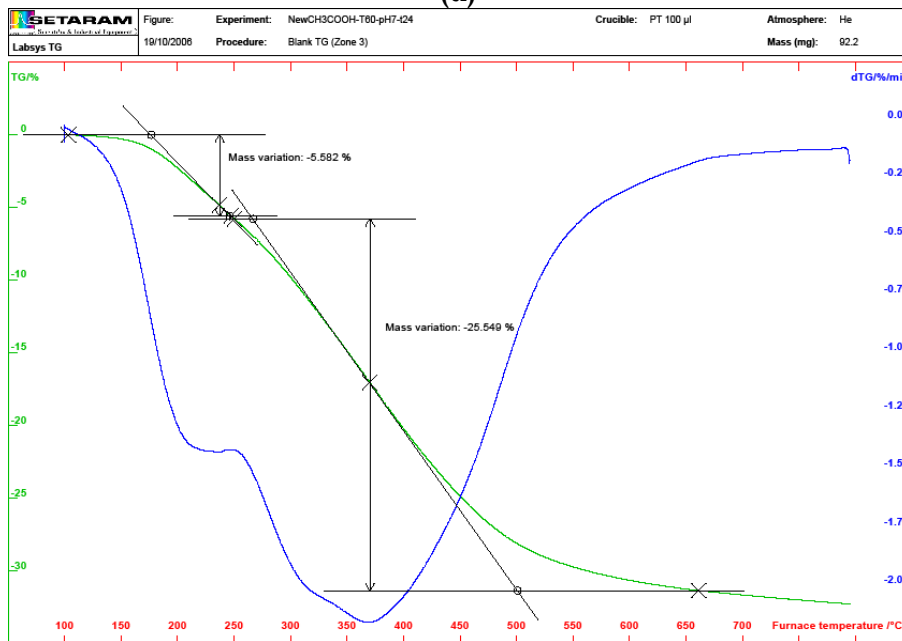
Στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων AlOOH της παρούσας πειραματικής σειράς.

Οι καμπύλες DTA που αντιστοιχούν στα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724, 3BS60724 και 3BCH60724 παρουσίασαν ένα έντονο ενδόθερμο φαινόμενο που ολοκληρώθηκε στους 295.32°C, 286.68°C, 269.92°C και 246.26°C, αντίστοιχα (Περιοχή I), ένα δεύτερο ενδόθερμο που ολοκληρώθηκε στους 519.31°C, 458.42°C, 389.80°C και 500.97°C, αντίστοιχα (Περιοχή II), ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Περιοχή III), τα 3BN60724, 3BCI60724 και 3BCH60724 παρουσίασαν ένα συνεχές εξώθερμο μέχρι τους 1100°C, ενώ για το 3BS60724 το συνεχές εξώθερμο φαινόμενο φαίνεται ότι ολοκληρώθηκε κοντά στους 900°C.

Στο Σχήμα 7.2.3, οι θερμοκρασιακές περιοχές όπου εμφανίζονται θερμικά φαινόμενα διαχωρίζονται με διακεκομμένες γραμμές, καθώς η θερμοκρασία που υποδηλώνει το πέρας της κάθε περιοχής δεν είναι η ίδια για όλα τα στερεά δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη αλλά παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις ανάλογα με το ανιόν παρουσία του οποίου πραγματοποιήθηκε η καταβύθιση και γήρανση των δειγμάτων.



(α)



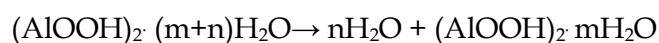
(β)

**Σχήμα 7.2.3.** (α) Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTA για τα στερεά που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων ανιόντων στους 60°C, pH7, χρόνο γήρανσης 24ώρες, (β) διάγραμμα TG/DTG για το δείγμα 3BCH60724

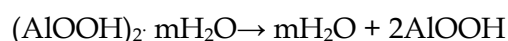
Στην Περιοχή I, εμφανίζεται αρχικά ένα ενδόθερμο φαινόμενο στους 100°C το οποίο οφείλεται στην υγρασία που περιέχουν τα δείγματα καθώς και ένα ακόμα έντονο ενδόθερμο φαινόμενο για όλα τα στερεά για θερμοκρασίες μικρότερες από 295°C, το οποίο αντιστοιχεί στη διάσπαση του ατελώς κρυσταλλωμένου βαιμίτη σε βαιμίτη μεγαλύτερης κρυσταλλικότητας [1,24] με την ταυτόχρονη απομάκρυνση ροφημένων νερών (χημικώς ή φυσικώς ροφημένων). Η μορφή της καμπόλης στην περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική της παρουσίας κρυστάλλων μικρότερων από 50nm [8] ενώ η % απώλεια βάρους στην περιοχή αυτή είναι συνήθως της τάξης του 5-9%, όπως και στην περίπτωση των στερεών που μελετήθηκαν (βλ. Πίνακα 7.2.2).

Η δεύτερη θερμοκρασιακή περιοχή αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό του καλύτερα κρυσταλλωμένου νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Προκειμένου να εξηγηθεί το ασύμμετρο προφίλ στην Περιοχή II των διαγραμμάτων DTA που παρουσιάζονται στο προηγούμενο σχήμα, πολλοί ερευνητές [9, 126- 128] προσθέτουν στη διαδρομή αφύδροξυλίωσης του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη και πριν τη μετατροπή του σε  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ένα στάδιο απομάκρυνσης του χημικά ροφημένου νερού. Έτσι, ο θερμικός μετασχηματισμός του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε μεταβατική αλούμινα είναι μια περίπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει τέσσερα στάδια:

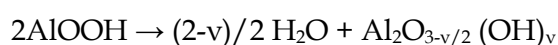
Στάδιο I-Εκρόφηση του φυσικώς ροφημένου νερού:



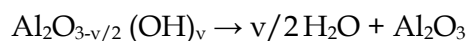
Στάδιο II-Εκρόφηση του χημικώς ροφημένου νερού:



Στάδιο III-Μετατροπή σε μεταβατική αλούμινα:



Στάδιο IV-Απομάκρυνση νερών από τη μεταβατική αλούμινα:



όπου, m και n είναι, αντίστοιχα, ο αριθμός των φυσικά και χημικά ροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του βαιμίτη, και v είναι ο αριθμός των υπολλειματικών ομάδων υδροξυλίου που παραμένουν στην μεταβατική αλούμινα. Μελέτη των Alphonse et. al (2005) [8] έδειξε ότι τα τρία πρώτα στάδια πραγματοποιούνται παράλληλα, γεγονός που σημαίνει ότι η απώλεια των χημικά ροφημένων νερών μπορεί να ξεκινήσει πριν την πλήρη απομάκρυνση των φυσικά ροφημένων νερών.

Η προηγούμενη εξήγηση για τη διαδρομή αφύδροξυλίωσης του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη είναι περισσότερο εμφανής για το δείγμα 3BCH60724. Στο δείγμα αυτό, οι περιοχές I και II της αντίστοιχης καμπύλης DTA (Σχήμα 7.2.3) δεν είναι εμφανώς διακριτές μεταξύ τους αλλά φαίνονται συνεχόμενες, δηλαδή τα στάδια απομάκρυνσης των φυσικώς και χημικώς δεσμευμένων νερών σχεδόν αλληλοεπικαλύπτονται.

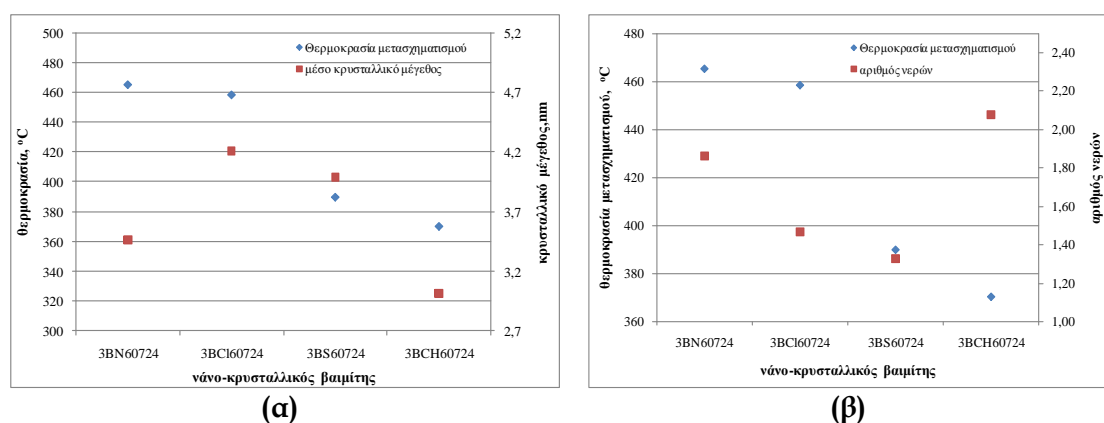
**Πίνακας 7.2.2.** Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός ροφημένων νερών στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων ανιόντων

οξύ	μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	% απώλεια μάζας στην περιοχή I	% απώλεια μάζας στην περιοχή II	Συνολική απώλεια μάζας	Αριθμός νερών	Θερμοκρασία στην Περιοχή I	Θερμοκρασία στην Περιοχή II
$\text{HNO}_3$	3,462	8,132	19,782	27,914	1,86	197,52	465,25
$\text{HCl}$	4,209	6,987	15,014	22,001	1,47	224,00	458,42
$\text{H}_2\text{SO}_4$	3,990	6,382	13,519	19,901	1,33	203,67	389,80
$\text{CH}_3\text{COOH}$	3,014	5,582	25,549	31,131	2,08	237,18	370,22

Από τον προηγούμενο Πίνακα 7.2.2, ενισχύεται επίσης η αλληλοεπικάλυψη των σταδίων απομάκρυνσης νερού από τον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη κατά τη διαδρομή μετασχηματισμού του σε μεταβατική αλούμινα. Συγκρίνοντας την ποσοστιαία απώλεια μάζας στην περιοχή I και την θερμοκρασία στην ίδια περιοχή, φαίνεται ότι μεγαλύτερη θερμοκρασία δεν αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ροφημένων νερών. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία απομάκρυνσης ροφημένων νερών στην περιοχή αυτή υποδηλώνει την ευκολία ή δυσκολία απομάκρυνσής τους, δηλαδή την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται τα Στάδια I και II. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαίτερα εμφανής

για το δείγμα 3BCH60724 το οποίο παρουσίασε τη χαμηλότερη απώλεια μάζας στην περιοχή I και ταυτόχρονα τη μεγαλύτερη θερμοκρασία, γεγονός που υπονοεί ιδιαίτερη δυσκολία στην ολοκλήρωση των Σταδίων I & II, καθώς όπως ήδη προαναφέρθηκε, τα στάδια αυτά αλληλοεπικαλύπτονται (ταυτόχρονη απομάκρυνση χημικώς και φυσικώς δεσμευμένων νερών). Για τα δείγματα 3BN60724 και 3BCI60724, φαίνεται ότι παρ' όλο που το πρώτο περιέχει περισσότερα ροφημένα νερά (μεγαλύτερη απώλεια μάζας στην περιοχή I) αυτά απομακρύνθηκαν σε μικρότερη θερμοκρασία (197.52°C) σε σχέση με το δεύτερο (224.00°C). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική θέση των περιεχόμενων στα δύο δείγματα νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη νερών καθώς, όπως είναι αναμενόμενο, η απομάκρυνση των μοριακών νερών από την επιφάνεια ενός δείγματος πραγματοποιείται πιο εύκολα (χαμηλότερη θερμοκρασία) σε σχέση με νερά που βρίσκονται εγκλωβισμένα στο πλέγμα του. Ενισχύεται έτσι η υπόθεση ότι ο ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BN60724 περιέχει πολλά νερά στην επιφάνειά του (ασθενώς χημικά δεσμευμένα νερά) σε αντίθεση με τον 3BCI60724 στον οποίο υπάρχουν και εγκλωβισμένα νερά μεταξύ των δομικών διπλοστοιβάδων του.

Ο μετασχηματισμός του βαιμίτη σε μεταβατικές αλούμινες δεν εξαρτάται μόνο από την κρυσταλλικότητά του αλλά και από τον τρόπο σύνθεσής του. Γενικά πάντως αυτό που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι ότι οι πολύ καλά κρυσταλλωμένοι βαιμίτες [1,20] μετασχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όσο αυξάνεται το μέσο κρυσταλλικό τους μέγεθος [7, 24, 115] καθώς μεγάλο κρυσταλλικό μέγεθος (καλύτερη κρυστάλλωση) αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη διάρκεια αφυδροξυλίωσης [24]. Στα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που συντέθηκαν στους 60°C ακολουθώντας τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, η προαναφερθείσα αναλογία μεταξύ κρυσταλλικού μεγέθους και θερμοκρασίας μετασχηματισμού σε μεταβατική αλούμινα δεν ισχύει, όπως φαίνεται και από το ακόλουθο Σχήμα 7.2.4(α). Εξ'άλλου, όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, μεγαλύτερο κρυσταλλικό μέγεθος για τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη της συγκεκριμένης πειραματικής σειράς δεν εξασφαλίζει την καλύτερη κρυσταλλικότητά του.



**Σχήμα 7.2.4.** Σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας μετασχηματισμού σε μεταβατική αλούμινα των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BN60724, 3BCI60724, 3BS60724 και 3BCH60724 και (α) του μέσου κρυσταλλικού μεγέθους και (β) του αριθμού των ροφημένων νερών

Συμπεραίνουμε επομένως ότι στην περίπτωση των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των οποίων δεν ξεπερνά τα 4nm, η θερμοκρασία μετασχηματισμού τους θα πρέπει να εξαρτάται από ένα συνδυασμό άλλων ιδιοτήτων τους. Καθώς τα συγκεκριμένα δείγματα περιέχουν διαφορετικό αριθμό ροφημένων νερών, σχεδιάστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 7.2.4(β) όπου παρουσιάζεται η

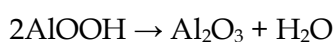


σχέση μεταξύ του αριθμού των ροφημένων στους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες νερών και της θερμοκρασίας μετασχηματισμού τους σε μεταβατική αλούμινα. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, μείωση του αριθμού των ροφημένων νερών οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού για όλα τα δείγματα εκτός από το 3BCH60724, το οποίο παρ' όλο που περιέχει το μεγαλύτερο αριθμό μορίων νερού μετασχηματίστηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Επομένως, ο αριθμός και μόνο των ροφημένων νερών δεν είναι ικανός να εξηγήσει τις διαφορετικές θερμοκρασίες μετασχηματισμού των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών της παρούσας πειραματικής σειράς προς  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ενώ θα πρέπει να εξεταστεί και η θέση των νερών αυτών στο πλέγμα του στερεού.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [8] η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Στάδιο III) είναι πολύ κοντά στην ενέργεια ρόφησης του νερού από τη μεταβατική αυτή αλούμινα. Το Στάδιο III πιθανώς λοιπόν να περιορίζεται από τη δυσκολία απομάκρυνσης ισχυρώς ροφημένου νερού [8], γεγονός που σημαίνει ότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια (μεγαλύτερη θερμοκρασία) για την ολοκλήρωσή του. Η ευκολία μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  εξαρτάται κατ'επέκταση και από το μέγεθος των πόρων του, καθώς η ύπαρξη εσωτερικού πορώδους ή μικρο-πορώδους δυσκολεύει την απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου νερού.

Επομένως η θερμοκρασία μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη εξαρτάται από ένα συνδυασμό ιδιοτήτων του (αριθμός και θέση νερών, μέγεθος πόρων, ευκολία απομάκρυνσης του χημικά δεσμευμένου νερού).

Η συνολική απώλεια βάρους για όλους τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες ήταν της τάξης των 19-31% (Πίνακας 7.2.2), πολύ μεγαλύτερη δηλαδή από τη θεωρητική απώλεια μάζας του κρυσταλλικού βαιμίτη (15%), όπως αυτή υπολογίζεται από την αντίδραση



απώλεια που έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι χαρακτηριστική για τέτοια δείγματα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στην περίπτωση μετασχηματισμού άμορφου βαιμίτη σε  $\gamma$ - αλούμινα, έχει παρατηρηθεί απώλεια βάρους μέχρι και 30% [1,9]. Ο αριθμός των εγκλωβισμένων νερών που υπολογίστηκε από αυτήν την απώλεια κυμαίνεται μεταξύ του εύρους τιμών 1.3 και 1.8, για τα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724 και 3BS60724 που είναι χαρακτηριστικές για ψεύδο-βαιμίτη [22]. Στην περίπτωση του 3BCH60724 τα περιεχόμενα νερά υπολογίστηκαν στα 2.08.

Αξιίζει να σημειωθεί πως η απώλεια μάζας στην Περιοχή II για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες 3BS60724 και 3BCI60724 είναι πολύ κοντά (13%) ή ίση (15%) με την αντίστοιχη θεωρητική απώλεια μάζας του κρυσταλλικού βαιμίτη, γεγονός που υπονοεί ότι στα δείγματα αυτά είναι πιο εύκολη η διάσπαση του ψεύδο-βαιμίτη και ο μετασχηματισμός του σε βαιμίτη καλύτερης κρυσταλλικότητας, με τα 3BN60724 και 3BCH60724 να ακολουθούν.

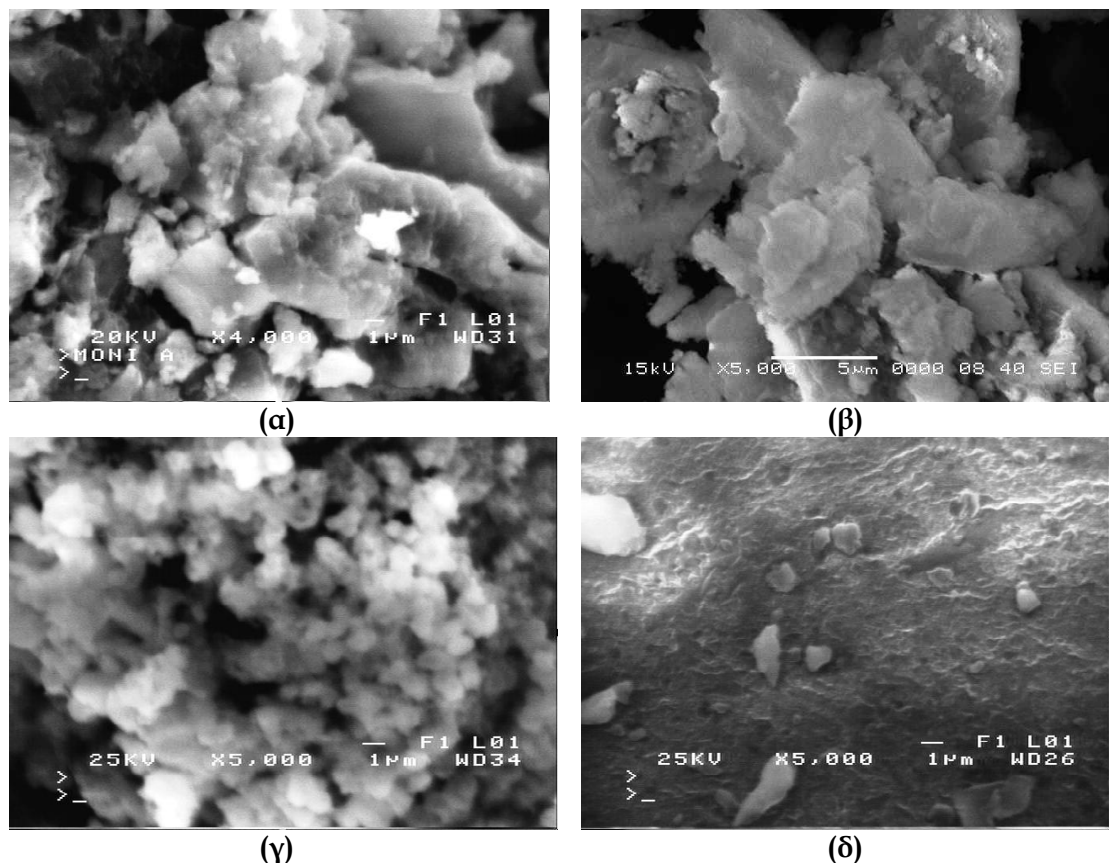
### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης**

Στο Σχήμα 7.2.5 παρουσιάζονται εικόνες της επιφάνειας των στερεών δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη οι οποίες ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στις εικόνες αυτές είναι εμφανής η επίδραση της παρουσίας των διαφορετικών ανιόντων στην μορφολογία των δειγμάτων βαιμίτη, κυρίως για τα ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (Σχήμα 7.2.5 γ και δ). Έτσι, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.2.5γ, η παρουσία θεϊκών ανιόντων οδήγησε στη δημιουργία άμορφων, ομοιόμορφων σφαιρικών

σωματιδίων τα οποία σχημάτησαν συσσωματώματα μεγέθους μικρότερου από 1μm. Η μορφολογία αυτή είναι χαρακτηριστική της παρουσίας των θειϊκών ανιόντων, και θεωρείται ότι οφείλεται στην ύπαρξη των  $Al(OH)SO_4$  (βλ. παράγραφο *Κρυσταλλογραφική Ανάλυση* και Σχήμα 7.2.2), τα οποία λειτουργούν ως πρόδρομοι για την τελική πυρηνοποίηση και ανάπτυξη σφαιρικών σωματιδίων [123].

Η παρουσία των οξικών ανιόντων (Σχήμα 7.2.5δ) φαίνεται να οδήγησε σε μια τελείως διαφορετική μορφολογία. Το στερεό δείγμα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BCH60724 που παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό, φαίνεται να είναι εξαιρετικά άμορφο. Τέλος, η παρουσία νιτρικών και χλωριούχων ανιόντων οδήγησε σε νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες παρόμοιας μορφολογίας, αποτελούμενους δηλαδή από συσσωματώματα επίπεδων πλακιδίων (Σχήματα 7.2.5α και β).

Αξιζει να σημειωθεί ότι κατά την παρατήρηση των στερεών δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αυτά ήταν ασταθή και παρουσίαζαν έντονη κινητικότητα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η λήψη ευκρινών εικόνων. Επιπλέον, το δείγμα 3BCH60724 φάνηκε εξαιρετικά εύθραστο, καθώς παρουσίαζε ρωγμές και σπασίματα στις περιοχές όπου γινόταν εφαρμογή της δέσμης ηλεκτρονίων.



**Σχήμα 7.2.5.** Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BN60724, (β) 3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724

### **Ρόφηση-Εκρόφηση $N_2$**

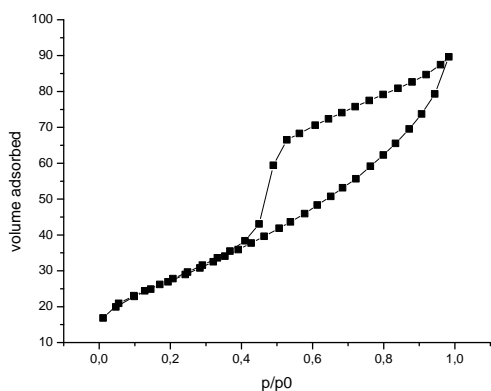
Στον Πίνακα 7.2.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και όγκος των πόρων, καθώς και οι τύποι των ισοθέμων ρόφησης και βρόχων υστέρησης για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία.

**Πίνακας 7.2.3.** Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων οξέων

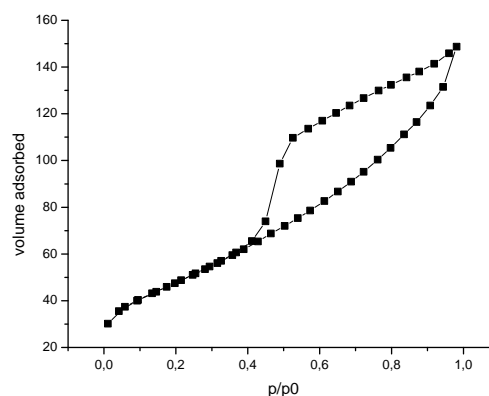
	<b>3BN60724</b>	<b>3BCI60724</b>	<b>3BS60724</b>	<b>3BCH60724</b>
φάση που καταβυθίστηκε	$\gamma$ -AlOOH	$\gamma$ -AlOOH	$\gamma$ -AlOOH $Al_x(SO_4)_y(OH)_x \cdot kH_2O$	$\gamma$ -AlOOH
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	98,4401	170,7582	74,1423	302,9917
μέγεθος πόρων, (nm)	5,6258	5,3804	6,5073	2,5199
όγκος πόρων (cc/g)	0,13845	0,22969	0,05107	0,19087
ισόθερμη ρόφησης	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	Τύπου I
βρόχος υστέρησης	Τύπου H2 + H3	Τύπου H2 + H3	Τύπου H3	Τύπου H2

Από τα δεδομένα του πίνακα αυτού, φαίνεται ότι οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες 3BN60724 και 3BCI60724 παρουσίασαν ισόθερμη ρόφησης ψεύδο-Τύπου II, η οποία είναι χαρακτηριστική για υλικά που αποτελούνται από συσσωματώματα δικοξειδών σωματιδίων [99], καθώς κατά την εκρόφηση εμφανίστηκε βρόχος υστέρησης. Ο βρόχος αυτός αντιστοιχεί σε βρόχο υστέρησης Τύπου H3 ο οποίος παρουσιάζει μια διαπλάτυση που θυμίζει βρόχο υστέρησης Τύπου H2. Ο βρόχος υστέρησης Τύπου H3 οφείλεται σε συσσωματώματα σωματιδίων σχήματος πλακιδίων [99], όπως άλλωστε φάνηκε για τα αντίστοιχα δείγματα από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Σχήμα 7.2.5α και β). Η διαπλάτυση του βρόχου αυτού (Τύπος H2) υπονοεί και την ύπαρξη δικτύου πόρων [98]. Ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BS60724 έδωσε και αυτός ισόθερμη ρόφησης ψεύδο-Τύπου II, η οποία για μεγάλες τιμές σχετικών πιέσεων παρουσίασε σχεδόν κάθετη αύξηση στον όγκο του ροφημένου N<sub>2</sub>. Ο αντίστοιχος βρόχος υστέρησης ήταν και αυτός κάθετος στον άξονα των σχετικών πιέσεων για μεγάλες τιμές  $p/p^0$ , και αντιστοιχεί σε βρόχο υστέρησης τύπου H3, ο οποίος υπονοεί την ύπαρξη σχιστών πόρων [95]. Τέλος, η ισόθερμη ρόφησης αζώτου από τον βαιμίτη 3BCH60724 χαρακτηρίζεται ως Τύπου I καθώς έχει στραμμένα τα κοιλιά προς τον άξονα των σχετικών πιέσεων. Η ισόθερμη αυτή είναι χαρακτηριστική για στερεά με μικρο-πόρους ή ατέλειες στην κρυσταλλική τους δομή, που χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια. Ο αντίστοιχος βρόχος υστέρησης είναι Τύπου H2, υπονοώντας πόρους τύπου μελανοδοχείου, σφαιροειδείς κοιλότητες [95,98].

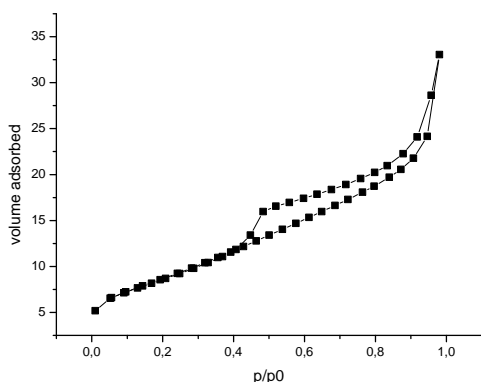
Οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης N<sub>2</sub> των προαναφερθέντων δειγμάτων παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.6.



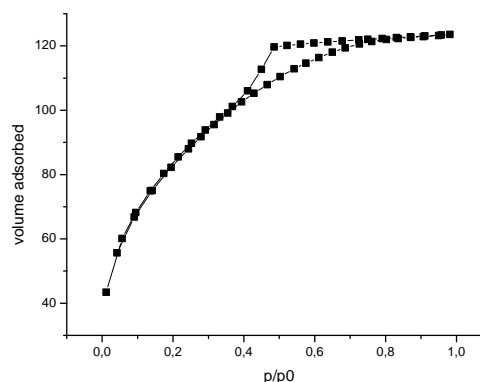
(α)



(β)



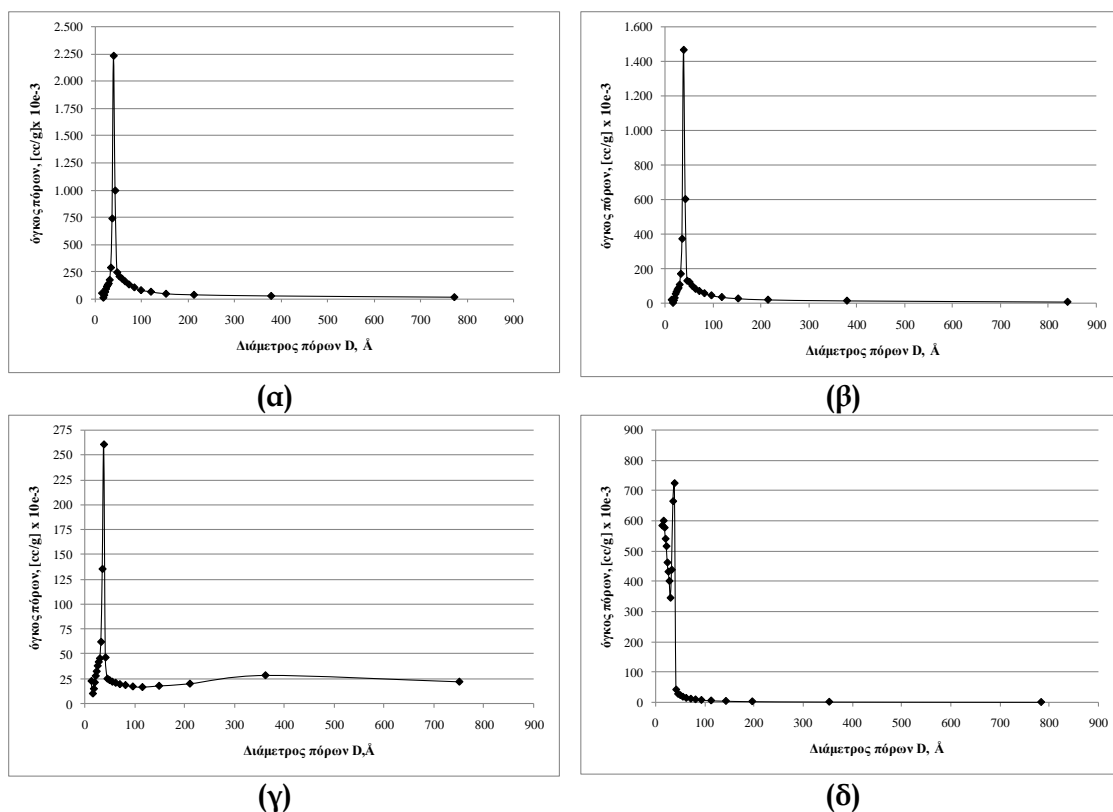
(γ)



(δ)

**Σχήμα 7.2.6.** Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης  $N_2$  από τους βαιμίτες (α) 3BN60724, (β) 3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.7 παρουσιάζεται η κατανομή των πόρων των παραπάνω νάνο-κρυσταλλικών δειγμάτων βαιμίτη. Από τα σχήματα αυτά φαίνεται ότι η παρουσία τόσο του νιτρικού όσο και του χλωριούχου ανιόντος οδήγησε σε στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες (20-200Å), χωρίς την ενσωμάτωση μακρο-πόρων (Σχήμα 7.2.7α και β). Καθώς η μορφολογία του βαιμίτη αντικατοπτρίζεται στα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του, μια τέτοια κατανομή πόρων είναι επιθυμητή για χρήση των βαιμιτών αυτών ως πρώτη ύλη για σύνθεση μεταβατικών αλουμινών για καταλυτικές εφαρμογές. Ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BS60724 παρουσίασε επίσης στενή κατανομή πόρων στην περιοχή του μέσο-πορώδους καθώς και μεγάλο όγκο μακρο-πόρων. Τέλος, η κατανομή των πόρων του βαιμίτη 3BCH60724 είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης μικρο-πόρων, όπως άλλωστε φάνηκε και από τις αντίστοιχες ισόθερμες καμπύλες ρόφησης – εκρόφησης αζώτου του Σχήματος 7.2.6 δ.



**Σχήμα 7.2.7.** Καμπύλες κατανομής πόρων για τους βαιμίτες (α) 3BN60724, (β) 3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724

Στον Πίνακα 7.2.3 δίνονται επίσης η ειδική επιφάνεια καθώς και το μέγεθος και ο όγκος των πόρων των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη της παρούσας σειράς πειραμάτων. Οι ειδικές επιφάνειες που μετρήθηκαν κυμαίνονται μεταξύ  $74.14\text{m}^2/\text{g}$  έως περίπου  $303\text{m}^2/\text{g}$ , με τον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη 3BS60724 να παρουσιάζει τη μικρότερη ειδική επιφάνεια και τον 3BCH60724 τη μεγαλύτερη. Οι άλλοι δύο νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες 3BN60724 και 3BCI60724 παρουσίασαν ενδιάμεσες τιμές, με τον καλύτερα κρυσταλλωμένο 3BN60724 να έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια. Τέτοιες υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας είναι χαρακτηριστικές για νάνο-βαιμίτες και θεωρείται ότι οφείλονται σε κενά μεταξύ συσσωματωμένων λεπτομερών σωματιδίων [24].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [24] η αύξηση του κρυσταλλικού μεγέθους (καλύτερη κρυσταλλικότητα) οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας. Για τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη της παρούσας σειράς αυτό φαίνεται να ισχύει για όλους τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες εκτός από τον 3BS60724, ο οποίος παρουσίασε μέσο κρυσταλλικό μέγεθος παρόμοιο με αυτό του δείγματος 3BCI60724 αλλά είχε αρκετά μικρότερη ειδική επιφάνεια, όπως φαίνεται τόσο από τις τιμές που παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.2.2 και 6.6.3. Η μειωμένη ειδική επιφάνεια του δείγματος αυτού ( $74,14\text{m}^2/\text{g}$ ) μπορεί να αποδοθεί στον μικρότερο όγκο πόρων που είχε σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Επιπλέον το δείγμα αυτό παρουσίασε και αρκετούς μακροπόρους, όπως φάνηκε από την κατανομή των πόρων του στο Σχήμα 7.2.7γ, γεγονός που συνεισέφερε στη μείωση της ειδικής του επιφάνειας. Η ύπαρξη λοιπόν μακροπόρων και κυρίως ο μικρός όγκος των πόρων, συνετέλεσαν στη μείωση της ειδικής επιφάνειας του δείγματος αυτού.

Όσον αφορά στο δείγμα 3BCH60724, αυτό παρουσίασε πόρους το μέσο μέγεθος των οποίων ήταν μικρότερο από το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος γεγονός που υπονοεί ότι ο νάνο-κρυσταλλικός αυτός βαιμίτης περιέχει πολλές ατέλειες στη δομή του, με

αποτέλεσμα να έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [129] της τάξης των 303m<sup>2</sup>/g, η οποία ευνοήθηκε και από το μεγάλο όγκο των πόρων αυτών. Επιπλέον, για τη μεγάλη ειδική επιφάνεια του δείγματος αυτού θεωρείται ότι συνέβαλε και η παρουσία ανωμαλιών στην επιφάνειά του (Σχήμα 7.2.5δ).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [95] η ειδική επιφάνεια είναι ανάλογη του λόγου V/d, όπου V ο όγκος των πόρων και d το μέγεθός τους. Στον ακόλουθο Πίνακα 7.2.4 παρουσιάζονται οι τιμές V και d για όλα τα δείγματα καθώς και ο αντίστοιχος λόγος V/d. Σύμφωνα με το λόγο V/d που φαίνεται στον πίνακα αυτό, τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια θα πρέπει να παρουσιάζει το δείγμα 3BCH60724 με τα 3BCI60724, 3BN60724, 3BS60724 να ακολουθούν. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συνάφεια με τις τιμές ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.3.

**Πίνακας 7.2.4.** Μέγεθος και όγκος πόρων για τα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724, 3BS60724 και 3BCH60724 προς το μέγεθος των πόρων

	μέγεθος πόρων, d (nm)	όγκος πόρων, V (cc/g)	V/d
<b>3BN60724</b>	5,6258	0,13845	0,0246
<b>3BCI60724</b>	5,3804	0,22969	0,0427
<b>3BS60724</b>	6,5073	0,05107	0,0078
<b>3BCH60724</b>	2,5199	0,19087	0,0757

Στο σημείο αυτό όπου έχει ολοκληρωθεί η μελέτη της επίδρασης των διαφόρων ανιόντων στη μορφολογία των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν, μπορεί να εξηγηθεί και η διαφορά της θερμοκρασίας μετασχηματισμού των διαφόρων βαιμιτών. Από το μέσο μέγεθος πόρων των δειγμάτων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2.3 φαίνεται ότι ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BS60724 παρουσίασε μεγαλύτερο μέσο μέγεθος πόρων σε σχέση με τους αντίστοιχους 3BN60724 και 3BCI60724. Το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος πόρων υπονοεί, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο περιγραφής της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, μεγαλύτερη ευκολία απομάκρυνσης των χημικώς δεσμευμένων νερών. Το γεγονός αυτό, σε συνδιασμό με τον μικρό αριθμό δεσμευμένων νερών στο δείγμα 3BS60724 (Πίνακας 7.2.2) εξηγεί ικανοποιητικά τη χαμηλότερη θερμοκρασία μετασχηματισμού του δείγματος αυτού σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε σχέση με τα δείγματα 3BN60724 και 3BCI60724. Όσον αφορά στα δείγματα αυτά, το 3BCI60724 περιείχε λιγότερα δεσμευμένα νερά σε σχέση με το 3BN60724 (Πίνακας 7.2.3) με αποτέλεσμα η θερμοκρασία μετασχηματισμού του να είναι χαμηλότερη, αλλά όχι αναμενόμενη καθώς η τιμή της μειώθηκε μόλις κατά 7°C. Επομένως η επίδραση και άλλων παραγόντων στη μεταβολή της θερμοκρασίας μετασχηματισμού είναι εμφανής. Πράγματι, το δείγμα 3BCI60724 περιείχε μικρότερους πόρους από το 3BN60724 (Πίνακας 7.2.3) γεγονός που δυσκολεύει την απομάκρυνση του χημικώς δεσμευμένου νερού. Παράλληλα, μεγάλος αριθμός των δεσμευμένων στο δείγμα αυτό νερών βρίσκονταν ανάμεσα στις διπλοστοιβάδες της κρυσταλλικής δομής του, με αποτέλεσμα να είναι ακόμα πιο δύσκολη η απομάκρυνσή τους. Όσον αφορά στο δείγμα 3BCH60724, αυτό παρουσίασε τη χαμηλότερη θερμοκρασία μετασχηματισμού προς γ-αλούμινα, γεγονός που εξηγείται από τη μορφή της καμπύλης DTA (Σχήμα 7.2.3) από την οποία φαίνεται ότι τα στάδια I, II & III αλληλοεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα ο

μετασχηματισμός προς την  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  να ξεκινά πολύ πριν την απομάκρυνση των φυσικώς και χημικώς ροφημένων νερών από το δείγμα. Επιπλέον, στο δείγμα αυτό ο μεγαλύτερος αριθμός ροφημένων νερών βρίσκεται στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα η απομάκρυνσή τους να είναι ευκολότερη, γεγονός που μειώνει την απαραίτητη θερμοκρασία μετασχηματισμού.

### Θερμική επεξεργασία

Στον Πίνακα 7.2.5 παρουσιάζονται τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών σε θερμοκρασίες μεταξύ 370 και 1100°C, καθώς και η ειδική επιφάνεια των στερεών αυτών, το μέγεθος και όγκος των πόρων τους.

**Πίνακας 7.2.5.** Χαρακτηριστικά των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφορετικών ανιόντων

Δείγμα βαιμίτη	Θερμική επεξεργασία, °C				
	390	450	650	900	1100*
<b>3BN60724</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	$\gamma\text{-AlOOH}$	-	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha/\beta/\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	98,4401	-	220,5921	186,7827	102,7853
μέγεθος πόρων, (nm)	5,6258	-	5,4073	7,1919	11,6658
όγκος πόρων ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0,13845	-	0,2982	0,33583	0,29977
ισόθερμη ρόφησης	ψεύδο-Τύπου II	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου IV
βρόχος υστέρησης	Τύπου H2 + H3	-	Τύπου H2	Τύπου H2	Τύπου H1
<b>3BCI60724</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	$\gamma\text{-AlOOH}$	-	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha/\beta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	170,7582	-	219,268	185,1733	120,8504
μέγεθος πόρων, (nm)	5,3804	-	5,9255	8,4984	11,1538
όγκος πόρων ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0,22969	-	0,32482	0,27232	0,33699
ισόθερμη ρόφησης	ψεύδο-Τύπου II	-	ψεύδο-Τύπου II	Τύπου IV	Τύπου IV
βρόχος υστέρησης	Τύπου H2 + H3	-	Τύπου H2 + H3	Τύπου H2	Τύπου H1
<b>3BS60724</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	$\gamma\text{-AlOOH}$	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma/\eta/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Al}_k(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_x^*$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3^*$	-	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	74,1423	59,1147	-	*	*
μέγεθος πόρων, (nm)	6,5073	4,7112	-	*	*
όγκος πόρων ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0,05107	0,06963	-	*	*
ισόθερμη ρόφησης	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	-	*	*
βρόχος υστέρησης	Τύπου H3	Τύπου H3	-	*	*
<b>3BCH60724</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	$\gamma\text{-AlOOH}$	$\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	$\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma/\eta/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	302,9917	329,3045 <sub>(370°C)</sub>	-	*	*
μέγεθος πόρων, (nm)	2,5199	4,3911	-	*	*
όγκος πόρων ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0,19087	0,36151	-	*	*
ισόθερμη ρόφησης	Τύπου I	Τύπου IV	-	*	*
βρόχος υστέρησης	Τύπου H2 + H4	H2	-	*	*

\*: Για τα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724 και 3BS60724 τα αποτελέσματα αντιστοιχούν για 2 ώρες παραμονή στους 1100°C.

### Κρυσταλλογραφική Ανάλυση

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.8 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των μεταβατικών αλουμινών που προέκυψαν από τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες μετά από θερμική επεξεργασία τους σε θερμοκρασίες 370-900°C για 1 ώρα.

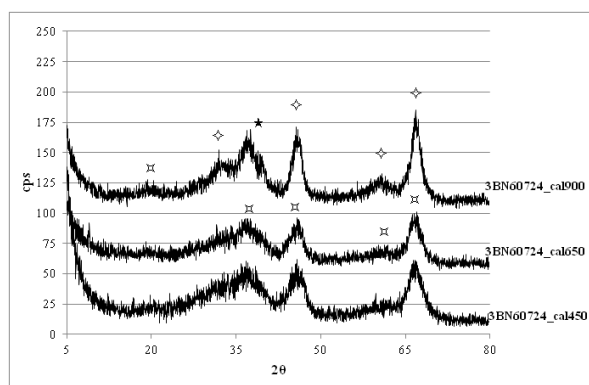
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.2.8α και β, η παραμονή για 1 ώρα στους 450°C είχε ως αποτέλεσμα τον πλήρη μετασχηματισμό του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BN60724 και 3BCI60724 σε μίγμα νάνο-κρυσταλλικής  $\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπως προκύπτει από τις ευρείες κορυφές του κρυσταλλογραφικού της διαγράμματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, σε τέτοια δείγματα ο διαχωρισμός μεταξύ της  $\gamma\text{-}$  και  $\eta\text{-}$  φάσης είναι εξαιρετικά δύσκολος, με αποτέλεσμα να θεωρείται ότι η φάση που προκύπτει είναι μίγμα των παραπάνω μεταβατικών αλουμινών, με την  $\eta\text{-}$  φάση να προέρχεται από το μετασχηματισμό του άμορφου μέρους των αντίστοιχων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και την  $\gamma\text{-}$  φάση από το κρυσταλλικό [1].

Συγκρίνοντας επίσης τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των μεταβατικών αλουμινίων 3BN60724\_cal450 και 3BCI60724\_cal450 (Σχήμα 7.2.8α και β), φαίνεται ότι η πρώτη είναι καλύτερα κρυσταλλωμένη από τη δεύτερη, καθώς προέρχεται από τον περισσότερο κρυσταλλικό βαιμίτη 3BN60724. Οι φάσεις αυτές διατηρήθηκαν μέχρι και τη θερμοκρασία των 650°C, με την αύξηση της θερμοκρασίας να αυξάνει την κρυσταλλικότητά τους. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 900°C οδήγησε στην εμφάνιση κορυφής η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί σε δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με τα δείγματα 3BN60724\_cal900 και 3BCI60724\_cal900 να παρουσιάζουν παρόμοια κρυσταλλικότητα (Σχήμα 7.2.8α και β).

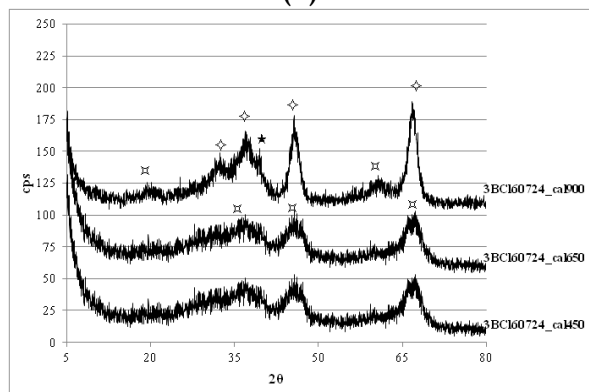
Η θερμική επεξεργασία του δείγματος 3BS60724 για 1 ώρα στους 390°C οδήγησε στην εμφάνιση βασικών θειϊκών αλάτων του αργιλίου 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (JCDs 16-0398) τα οποία πιθανώς να εμπόδισαν την καλύτερη κρυστάλλωση του μίγματος γ/η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχήμα 7.2.8γ). Η θερμική επεξεργασία στην υψηλότερη θερμοκρασία των 650°C οδήγησε στην καλύτερη κρυστάλλωση του μίγματος η/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> καθώς και στην παρουσία θειϊκού νατρίου (βλ. Σχήμα 7.2.8γ). Το Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> διατηρήθηκε και στη θερμοκρασία των 900°C με το δείγμα 3BS60724\_cal900 να περιέχει επιπλέον μίγμα η/γ/δ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όσον αφορά στο βαιμίτη 3BCH60724, η παραμονή του για μία ώρα στους 370°C φαίνεται ότι δεν ήταν αρκετή για τον πλήρη μετασχηματισμό του σε γ/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του δείγματος 3BCH60724\_cal370 ταυτοποιήθηκε βαιμίτης (Σχήμα 7.2.8δ). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την ανάλυση που προηγήθηκε για τον αντίστοιχο βαιμίτη, για τον οποίο φάνηκε ότι η ύπαρξη μικρο-πορώδους δυσκολεύει την απομάκρυνση των χημικώς δεσμευμένων νερών και επομένως την ολοκλήρωση του μετασχηματισμού του σε γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες των 650 και 900°C, οι φάσεις που ταυτοποιήθηκαν ήταν οι ίδιες με τα αντίστοιχα δείγματα των βαιμιτών 3BN60724 και 3BCI60724.

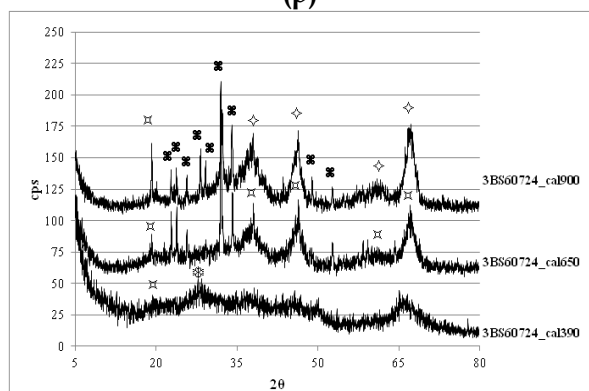




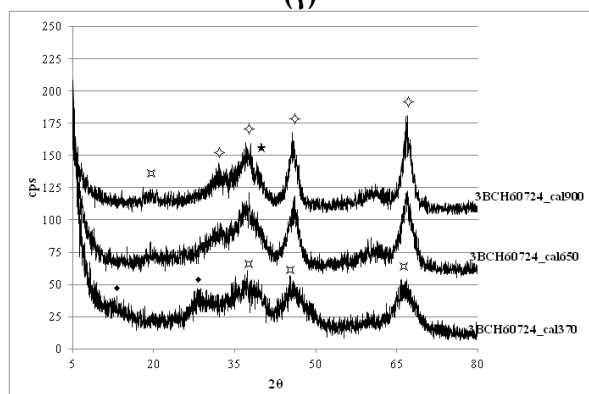
(α)



(β)



(γ)



(δ)

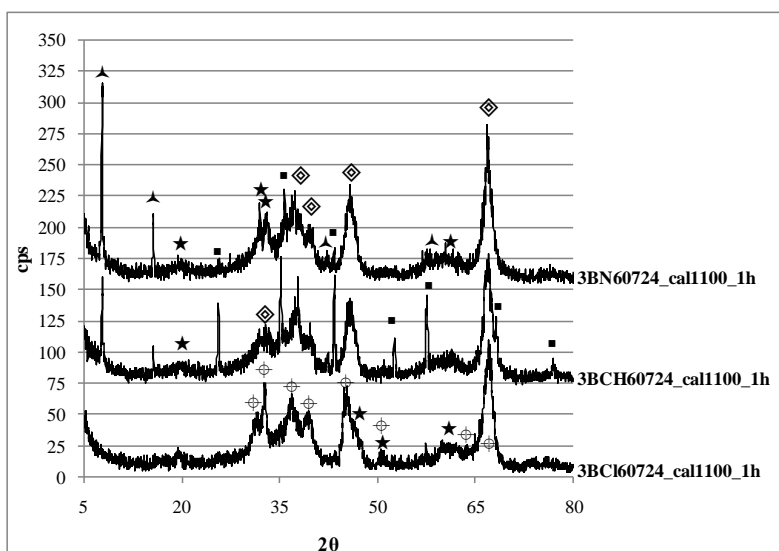
Σχήμα 7.2.8. Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών (α) 3BN60724, (β) 3BCl60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724 για θερμοκρασίες μεταξύ 370 και 900°C. ♣:βαιμίτης, ⚡:γ/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⚡:δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⚡:γ/η/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⚡:δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⚡:3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, ⚡:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Στο Σχήμα 7.2.9α παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των 3BN60724\_cal1100, 3BCI60724\_cal1100 και 3BCH60724\_cal1100. Από τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών θερμικής επεξεργασίας στη θερμοκρασία αυτή, φάνηκε ότι η μία ώρα δεν ήταν αρκετή για την εμφάνιση της α-φάσης στα δείγματα 3BN60724\_cal1100 και 3BCI60724\_cal1100, σε αντίθεση με το 3BCH60724\_cal1100 όπου ταυτοποιήθηκαν κορυφές α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η εμφάνιση της φάσης αυτής σε συντομότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα θεωρείται ότι οφείλεται στην ύπαρξη δομικών ατελειών (μικροπόρων) και μεγάλου όγκου πόρων, χαρακτηριστικά που εννοούν το συντομότερο μετασχηματισμό σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας στην ίδια θερμοκρασία, τα δείγματα 3BN60724, 3BCI60724 και 3BS60724 παρέμειναν στους 1100°C για δυο ώρες αντί για μια. Το δείγμα 3BCH60724\_cal1100 δε θεωρήθηκε απαραίτητο να υποβληθεί σε αύξηση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας καθώς αυτή θα προκαλούσε απλώς πιο έντονο μετασχηματισμό σε α- φάση.

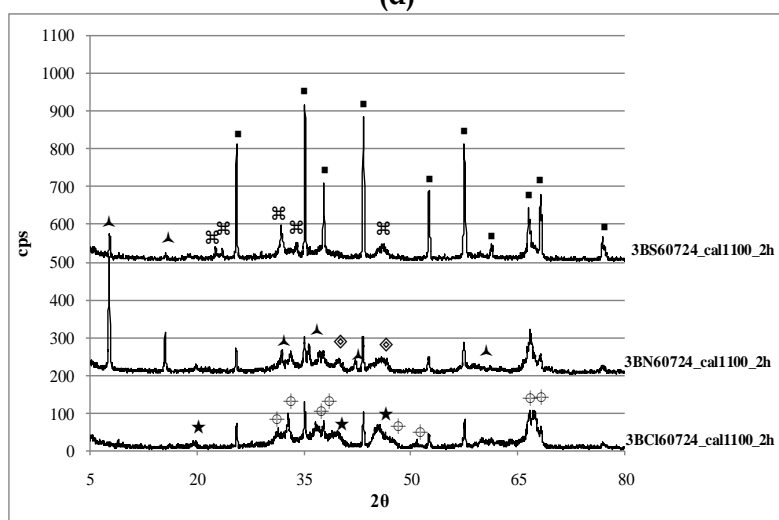
Από τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα του Σχήματος 7.2.9β φαίνεται ότι οι δυο ώρες ήταν αρκετές για τον πλήρη μετασχηματισμό του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BS60724 σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στο δείγμα αυτό, 3BS60724\_cal1100, ταυτοποιήθηκε και β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η οποία παρουσιάζεται σε δείγματα που περιέχουν νάτριο, καθώς και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Τα υπόλοιπα δείγματα παρουσίασαν μερικό μετασχηματισμό σε α-αλούμινα, ενώ σε αυτά ταυτοποιήθηκαν και μεταβατικές αλούμινες γ-, δ, και θ-τύπου. Όσον αφορά στην ταυτοποίηση της θ- φάσης στο δείγμα 3BCI60724\_cal1100, αυτή έγινε βάσει του κριτηρίου (α) για το διαχωρισμό των δ- και θ- φάσεων (Κεφάλαιο 1), δηλαδή στη μεγαλύτερη ένταση της κορυφής 2.73Å στην περίπτωση της θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η φάση αυτή, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων στο ίδιο κεφάλαιο, προκύπτει τόσο από τον κρυσταλλικό βαιμίτη, ως μετασχηματισμός της δ-φάσης, όσο και από τον άμορφο. Στην περίπτωση του δείγματος 3BCI60724\_cal1100 το μεγαλύτερο μέρος της φάσης αυτής θα πρέπει να οφείλεται στο μετασχηματισμό της η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς το δείγμα 3BCI60724 ήταν περισσότερο άμορφο από το 3BN60724.

Ο πιο εύκολος μετασχηματισμός του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BS60724 σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 1100°C σε σχέση με ουτούς που καταβυθίστηκαν παρουσία ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup>, έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [111,125] και αποδίδεται στην ύπαρξη βασικών θεϊκών αλάτων του αργιλίου και όχι στη διαφορά των κρυσταλλικών μεγεθών των αντίστοιχων βαιμιτών. Πιο συγκεκριμένα, ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BS60724 περιέχει βασικά θεϊκά άλατα του αργιλίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.2.2, τα οποία παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 7.2.9γ) και τα οποία όμως τελικά διασπώνται. Η διασπασή τους οδηγεί στη δημιουργία πορώδους δομής η οποία διευκολύνει την πυρηνοποίηση της α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [125].

Από τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που παρουσιάζονται στα σχήματα 7.2.8 και 7.2.9, φαίνεται ότι μέχρι και τους 900°C τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών παρουσίασαν θερμική σταθερότητα με τις μεταβατικές αλούμινες γ-, η- και δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να αποτελούν τα μοναδικά προϊόντα θερμικής επεξεργασίας. Εξαιρεση αποτέλεσε ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης ο οποίος καταβυθίστηκε παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, η θερμική επεξεργασία του οποίου οδήγησε σε μίγμα των προαναφερθέντων μεταβατικών αλουμινών και θεϊκών αλάτων, με τα τελευταία να προκαλούν τον ταχύτερο μετασχηματισμό των μεταβατικών αλουμινών σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(α)

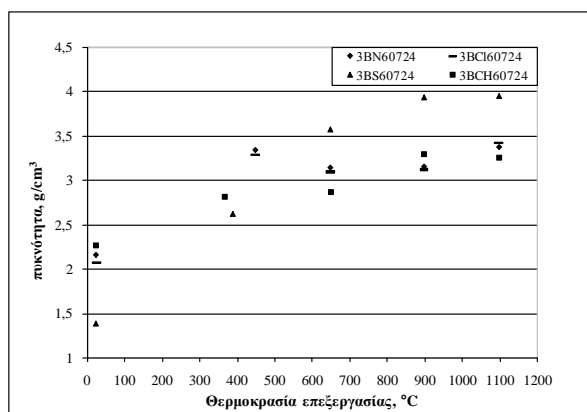


(β)

**Σχήμα 7.2.9.** Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών (α) 3BN60724, 3BCI60724 και 3BCH60724 στους 1100°C για μία ώρα και (β) 3BN60724, 3BCI60724 και 3BS60724 στην ίδια θερμοκρασία για δύο ώρες. ■: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ★: δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◆: γ/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⊠: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην πυκνότητα των στερεών

Στο Σχήμα 7.2.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας στην πυκνότητα των στερεών. Η τιμή για τα στερεά που προέκυψαν με θερμική επεξεργασία των βαιμιτών στους 1100°C, αντιστοιχούν στις 2 ώρες παραμονής σε αυτή την θερμοκρασία για τα δείγματα 3BN60724\_cal1100, 3BCI60724\_cal1100 και 3BS60724\_cal1100 και στη μία ώρα για το δείγμα 3BCH60724\_cal1100. Στο ίδιο σχήμα παρεμβάλλεται και πίνακας με τις αντίστοιχες μετρηθείσες τιμές.



T (°C)	3BN60724	3BCI60724	3BS60724	3BCH60724
	πυκνότητα, g/cm <sup>3</sup>			
25	2,163	2,069	1,386	2,265
370	-	-	-	2,81
390	-	-	2,619	-
450	3,338	3,28	-	-
650	3,141	3,090	3,568	2,866
900	3,152	3,114	3,929	3,297
1100	3,371	3,414	3,944	3,261

**Σχήμα 7.2.10.** Μεταβολή της πυκνότητας των στερεών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής τους επεξεργασίας. Οι τιμές πυκνότητας για όλα τα δείγματα αντιστοιχούν σε 1ώρα παραμονή στην αντίστοιχη θερμοκρασία εκτός από τα δείγματα 3BN60724\_cal1100, 3BCI60724\_cal1100 και 3BS60724\_cal1100 (2ώρες).

Η πυκνότητα των στερεών αυξήθηκε σημαντικά μετά την θερμική κατεργασία τους, με αύξηση της θερμοκρασίας να οδηγεί σε στερεά με μεγαλύτερες πυκνότητες. Στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 370-900°C η πυκνότητα των δειγμάτων 3BN60724, 3BCI60724 και 3BCH60724 παρέμεινε μεταξύ 2,5 και 3,6g/cm<sup>3</sup>, γεγονός που ενισχύει την ύπαρξη των μεταβατικών αλουμινών η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στην περίπτωση μάλιστα του προϊόντος θερμικής επεξεργασίας του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BS60724 στους 1100°C, η πυκνότητα μετρήθηκε ίση με 3,94 g/cm<sup>3</sup>, τιμή πολύ κοντά στην τιμή που δίνεται στη βιβλιογραφία [1] για την α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,98 g/cm<sup>3</sup>). Η τιμή αυτή πυκνότητας βρίσκεται σε πλήρη αντιστοιχία με το αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του Σχήματος 7.2.9β (δείγμα 3BS60724\_cal1100) στο οποίο παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη μετατροπή σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ο ευκολότερος μετασχηματισμός σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BS60724 ενισχύεται και βιβλιογραφικά [18] καθώς αυτός παρουσίασε τη χαμηλότερη πυκνότητα (μόλις 1,386 g/cm<sup>3</sup>) σε σχέση με τους υπόλοιπους βαιμίτες (τιμές μεταξύ 2-2,2 g/cm<sup>3</sup>), και σύμφωνα με την αναφορά αυτή, οι βαιμίτες χαμηλής πυκνότητας μετατρέπονται πιο εύκολα σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας για τα αντίστοιχα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των υπολοίπων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών οφείλεται στο μερικό μετασχηματισμό τους σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στην ύπαρξη μίγματος μεταβατικών αλουμινών.

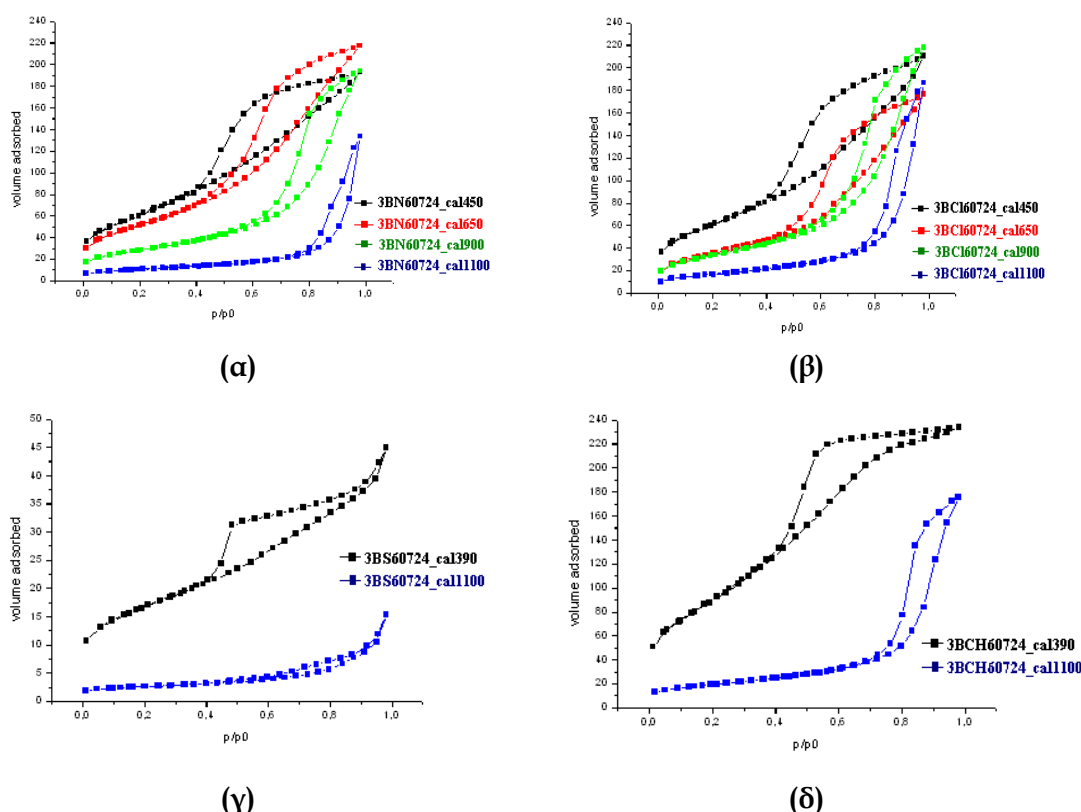
### Ρόφηση - Εκρόφηση Αζώτου

Οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης N<sub>2</sub> των μιγμάτων μεταβατικών αλουμινών που προέκυψαν κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BN60724, 3BCI60724, 3BS60724 και 3BCH60724, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 7.2.11.

Ο μετασχηματισμός του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BN60724 σε θερμοκρασίες μέχρι 450°C οδήγησε σε μίγμα μεταβατικών αλουμινών των η/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, του οποίου η ισόθερμη ρόφησης αντιστοιχεί σε Τύπου IV, δηλαδή η μεταβατική αυτή αλούμινα παρουσιάζει χαρακτηριστικά καταλύτη (Σχήμα 7.2.12α). Ο βρόχος υστέρησης ήταν μικτού τύπου H2, δηλαδή δημιουργήθηκε δίκτυο πόρων που οφείλεται σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Τα χαρακτηριστικά των ισόθερμων ρόφησης εκρόφησης διατηρήθηκαν μέχρι και τους 900°C, με τη διαπλάτυνση του βρόχου υστέρησης να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας, γεγονός που σημαίνει την καταστροφή του δικτύου των πόρων και αποδίδεται στην συννένωση

των σωματιδίων του στερεού που συντελείται στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες. Ο βρόχος υστέρησης στην περίπτωση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε τύπου H1, αντιστοιχεί δηλαδή σε πόρους κυλινδρικού σχήματος, και συσχετίζεται συνήθως με θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες πάνω από 850°C [29].

Στην υψηλότερη θερμοκρασία των 1100°C, η ισόθερμη ρόφησης παρουσίασε μικτό χαρακτήρα ισόθερμων Τύπου II & III, υπονοώντας την παρουσία μάκρο-πόρων. Ο βρόχος υστέρησης που παρουσιάστηκε για το ίδιο δείγμα, θα μπορούσε να αποδοθεί σε Τύπου H3 που οφείλεται στην παρουσία σχιστών πόρων που σχετίζονται με συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων.

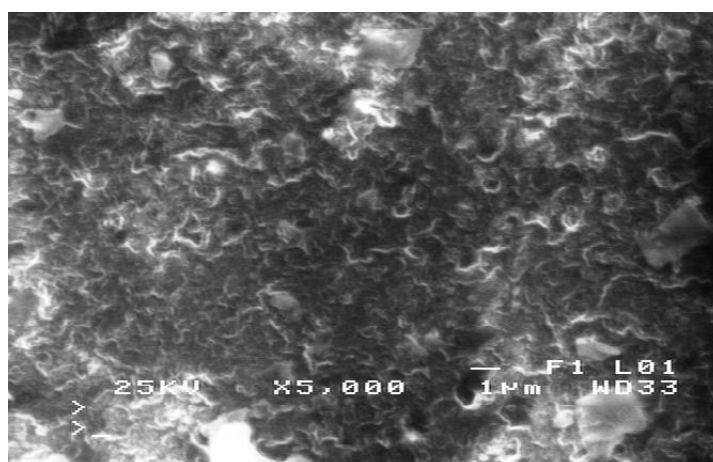


**Σχήμα 7.2.11.** Ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης  $N_2$  των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BN60724, (β) 3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ) 3BCH60724

Η ισόθερμη ρόφησης  $N_2$  που αντιστοιχεί στη μεταβατική αλούμινα 3BCI60724\_cal450 (Σχήμα 7.2.11β) είναι ψεύδο-Τύπου II, ενώ παρουσίασε δίκτυο πόρων (Τύπος H2) που οφείλονται σε συσσωματώματα σωματιδίων σχήματος πλακιδίου (Τύπος H3). Η ισόθερμη ρόφησης του δείγματος αυτού παρουσίασε επίσης μεγαλύτερη κλίση για σχετικές πιέσεις μεγαλύτερες από 0.7 σε σχέση με την αντίστοιχη της μεταβατικής αλούμινας 3BN60724\_cal450, γεγονός που αποδίδεται στο μεγαλύτερο όγκο μεσοπόρων [35] και μέσο-πόρους μεγαλύτερου μεγέθους [130], όπως άλλωστε φάνηκε και από τα δεδομένα του Πίνακα 7.2.5. Για τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες θερμικής επεξεργασίας, τα στερεά 3BCI60724\_cal650, 3BCI60724\_cal900 παρουσίασαν χαρακτηριστικά καταλύτη (ισόθερμη ρόφησης Τύπου IV) και βρόχους υστέρησης ίδιους με τα αντίστοιχα δείγματα 3BN60724\_cal650 και 3BN60724\_cal900. Τέλος το δείγμα BCI60724\_cal1100 παρουσίασε μικτό χαρακτήρα ισόθερμων Τύπου II & III, υπονοώντας την παρουσία μάκρο-πόρων. Ο βρόχος υστέρησης αποδίδεται σε τύπου H1.

Όσον αφορά στο δείγμα 3BS60724\_cal390, αυτό παρουσίασε ισόθερμη ρόφησης ψεύδο Τύπου II, ενώ ο βρόχος υστέρησης της ισόθερμης εκρόφησης ήταν Τύπου H3, ίδιου δηλαδή με τον αντίστοιχο νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη από τον οποίο προήλθε, με τη διαπλάτυνση του βρόχου υστέρησης να υπονοεί δίκτυο πόρων. Η μορφή της ισόθερμης ρόφησης για το δείγμα 3BS60724\_cal1100 ήταν μικτού Τύπου II & III χωρίς να είναι εμφανής κάποιος βρόχος υστέρησης κατά την εκρόφηση.

Το δείγμα 3BCH60724\_cal370 παρουσίασε χαρακτηριστικά καταλύτη (ισόθερμη ρόφησης N<sub>2</sub> Τύπου IV) και πόρους που οφείλονται στην ύπαρξη σφαιρικών κοιλοτήτων (Τύπος βρόχου H2), όπως άλλωστε φαίνεται και από την απεικόνιση του δείγματος αυτού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Σχήμα 7.2.12). Το είδος των πόρων του είναι το ίδιο με του αντίστοιχου νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BCH60724 από τον οποίο προέρχεται, και εξηγείται από τον μερικό τοποτακτικό μετασχηματισμό του σε  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 1100°C, η ισόθερμη ρόφηση παρέμεινε Τύπου IV, ενώ ο βρόχος υστέρησης που σχηματίστηκε ήταν χαρακτηριστικός τύπου H1 (κυλινδρικοί πόροι).

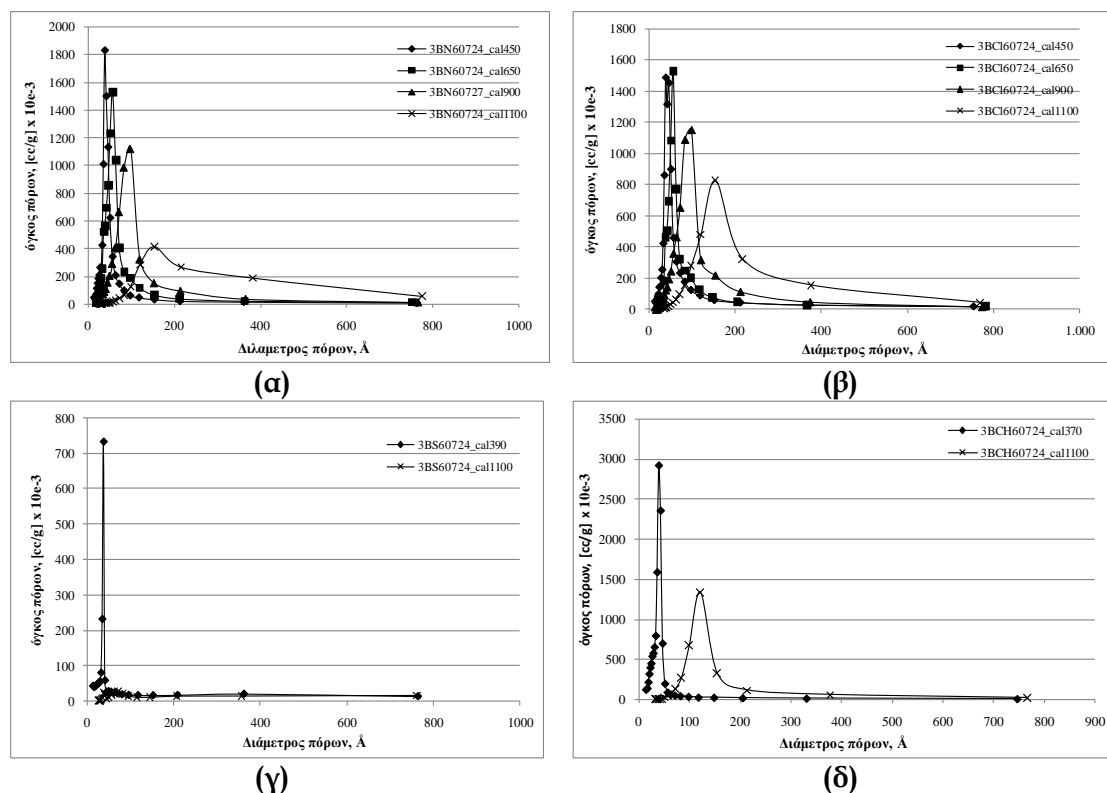


Σχήμα 7.2.12. Απεικόνιση του δείγματος 3BCH60724\_cal390 στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία [95] η τιμή της σχετικής πίεσης για την οποία ενώνονται οι καμπύλες ρόφησης -εκρόφησης είναι χαρακτηριστική για κάθε ροφητικό μέσο, και αντιστοιχεί σε 0,4 για το N<sub>2</sub>. Από τις ισόθερμες όμως που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2.11 φαίνεται ότι στις μεταβατικές αλούμινες που προέκυψαν στους 900°C η αντίστοιχη σχετική πίεση  $p/p^0$  ήταν μεγαλύτερη από 0,4. Η παρατήρηση αυτή έχει γίνει και από άλλους ερευνητές [35, 51, 130] έχει καταγραφεί σε καταλύτες με πολύ μεγάλο όγκο μεσοπόρων καθώς και σε καταλύτες που περιέχουν μέσο-πόρους μεγάλου μεγέθους, όπως άλλωστε παρουσιάστηκε και στον Πίνακα 7.2.3.

Όπως φαίνεται και από το ακόλουθο Σχήμα 7.2.13, οι μεταβατικές αλούμινες που προέκυψαν από τη θερμική επεξεργασία των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BN60724 και 3BCI60724 παρουσίασαν στενή κατανομή πόρων στην περιοχή του μέσο-πορώδους για θερμοκρασίες μέχρι και 900°C. Στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 1100°C, το δείγμα 3BN60724\_cal1100 παρουσίασε μεγάλο όγκο μακρο-πόρων, ενώ το 3BCI60724\_cal1100 διατήρησε στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες ενώ παρουσίασε και ενσωμάτωση μακρο-πόρων. Χαρακτηριστική είναι η καμπύλη κατανομής των πόρων του δείγματος 3BS60724\_cal1100 η οποία υπονοεί την απουσία πόρων, κάτι που άλλωστε φάνηκε και από την απουσία βρόχου υστέρησης της αντίστοιχης καμπύλης ρόφησης - εκρόφησης αζώτου (Σχήμα 7.2.11γ).

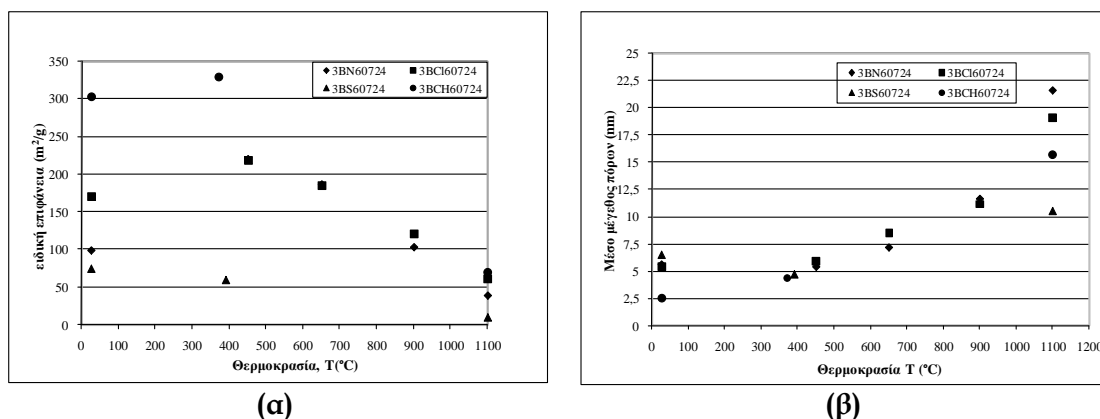
Τέλος το δείγμα 3BCH60724 φάνηκε να διατήρησε τη στενή κατανομή των πόρων του για θερμοκρασίες μέχρι και 1100°C (Σχήμα 7.2.13δ), χωρίς την ενσωμάτωση μακρο-πόρων, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ειδικές επιφάνειες να είναι εξαιρετικά υψηλές.



Σχήμα 7.2.13. Κατανομή του όγκου των πόρων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α)3BN60724, (β)3BCI60724, (γ) 3BS60724 και (δ)3BCH60724

Η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας, όπως αυτή παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 7.2.14α, ήταν αναμενόμενη, παρατηρήθηκε δηλαδή αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά το μετασχηματισμό σε  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  λόγω τοποτακτικού μετασχηματισμού του βαιμίτη στη μεταβατική αυτή αλούμινα και στη συνέχεια μείωση μέχρι τους 1100°C λόγω συννέωσης των σωματιδίων και μετασχηματισμού σε  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η μείωση της ειδικής επιφάνειας αποδίδεται από διάφορους ερευνητές [1,12, 131] και στο γεγονός ότι κατά τη θερμική επεξεργασία του βαιμίτη η απομάκρυνση νερών που συνοδεύουν την αλλαγή της δομής είναι μειωμένη (σε σχέση με τη αντίστοιχη κατά τη θερμική κατεργασία  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) με αποτέλεσμα να σχηματίζεται αλούμινα με χαμηλή ειδική επιφάνεια.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.3.14β, το μέσο μέγεθος των πόρων των στερεών θερμικής επεξεργασίας παρουσίασε εκθετική αύξηση με τη θερμοκρασία. Η θερμική επεξεργασία των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών σε θερμοκρασίες μέχρι 450°C οδήγησε στην αύξηση του μεγέθους των πόρων ως αποτέλεσμα του μετασχηματισμού σε  $\eta/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , λόγω κατάρρευσης της πολυεπίπεδης δομής των βαιμιτών και απομάκρυνσης των δομικών νερών, όπως περιγράφηκε στη θεωρία, Κεφάλαιο 1.



**Σχήμα 7.2.14.** Μεταβολή (α) της ειδικής επιφάνειας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και (β) του μεγέθους των πόρων τους, για τις διάφορες θερμοκρασίες θερμικής τους επεξεργασίας

#### 7.2.4 Συμπεράσματα και σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων

Η σύνθεση του βαιμίτη βασίστηκε στην τιτλοδότηση διαφόρων οξέων με ΥΑΔ και γήρανση του προκύπτοντα πολφού για 24 ώρες στο μητρικό διάλυμα υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και οξύτητας (60°C, pH7). Από την αναλύση των δειγμάτων προέκυψε ότι από τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, η παρουσία NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> και CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> επηρεάζει μόνο τα φυσικά χαρακτηριστικά του στερεού που καταβυθίζεται και όχι το είδος του, αφού σε όλες τις περιπτώσεις καταβυθίστηκε καθαρός ατελώς κρυσταλλωμένος βαιμίτης. Εξαιρεση αποτέλεσε το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρουσία του οποίου καταβυθίστηκε μίγμα βαιμίτη με βασικά άλατα του θειϊκού αργιλίου, τα οποία παρέμειναν στο μίγμα ακόμα και μετά από 24 ώρες γήρανσης. Αντίθετα, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, pH και χρόνου γήρανσης η παρουσία των PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> οδήγησε σε ένα πλήρως άμορφο υλικό.

Όσον αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων των στερεών δειγμάτων, τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup> οδήγησαν σε συσσωματώματα επίπεδων πλακιδίων, ενώ η παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ευνόησε τη δημιουργία συσσωματωμάτων σφαιρικών σωματιδίων. Τέλος, παρουσία ιόντων CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> δημιουργήθηκαν σφαιρικές κοιλότητες στην επιφάνεια του στερεού. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών όλων των δειγμάτων, όπως αυτό υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer, κυμάνθηκε μεταξύ 3 και 4,2nm ακόμα και μετά από 24 ώρες γήρανση.

Το CH<sub>3</sub>COOH οδήγησε στον βαιμίτη με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια 303m<sup>2</sup>/g, με τα HCl, HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> να ακολουθούν. Με εξαίρεση το CH<sub>3</sub>COOH όλα τα υπόλοιπα οξέα οδήγησαν σε στερεά με μεγάλο ποσοστό μεσοπορώδους και μάλιστα με στενή κατανομή.

Τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσίασαν επίσης μεγάλη ειδική επιφάνεια, αντίστοιχη των πρόδρομων βαιμιτών. Οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες που επιτεύχθηκαν, σε συνδυασμό με τη στενή κατανομή στο μεσοπορώδες, την ύπαρξη μακροπόρων και τη θερμική σταθερότητα της γ- ή η- αλουμίνας σε θερμοκρασιακό εύρος 450°C-900°C, καθιστούν τα οξέα που μελετήθηκαν πιθανά για την καταβύθιση βαιμιτών που μπορούν να οδηγήσουν σε καταλύτες με εξαιρετικές ιδιότητες.

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.2.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των στερεών δειγμάτων που καταβυθίστηκαν κατά την παρούσα πειραματική σειρά. Η θερμική σταθερότητα που παρουσιάζεται στον πίνακα αυτό αναφέρεται στην



ικανότητα των στερεών να διατηρούν μεγάλη ειδική επιφάνεια και τη μορφολογία και κατανομή των πόρων τους [18, 32,52].

**Πίνακας 7.2.6.** Χαρακτηριστικά των φάσεων που καταβυθίστηκαν παρουσία διαφόρων οξέων στους 60°C, pH7 και χρόνο γήρανσης 24ώρες

	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
Φάση που καταβυθίστηκε	γ-AlOOH	γ-AlOOH	γ-AlOOH / Al <sub>x</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> (OH) <sub>x</sub> ·kH <sub>2</sub> O	γ-AlOOH
Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	98,44	170,76	74,14	302,99
Μορφολογία σωματιδίων	συσσωματώματα επίπεδων πλακιδίων	συσσωματώματα επίπεδων πλακιδίων	σφαιρικά σωματίδια	γάλη με σφαιρικές κούλοτες
Θερμοκρασία μετασχηματισμού σε η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (°C)	465,25	458,42	389,8	370,22
Θερμική σταθερότητα	≤900	≤900	-	≤1100

Από την προηγούμενη ανάλυση, φαίνεται ότι ο βαιμίτης 3BCH60724 παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά για να αποτελέσει πρώτη ύλη για τη σύνθεση καταλυτών. Όμως το στερεό αυτό παρουσίασε ένα βασικό μειονέκτημα: τα σωματίδια που δημιουργήθηκαν ήταν εξαιρετικά εύθραστα, με αποτέλεσμα η διαχείρησή τους να είναι δύσκολη. Από την άλλη μεριά, παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι γήρανσης προκειμένου η διαδικασία που ακολουθήθηκε να οδηγήσει στη σύνθεση καθαρού βαιμίτη, γεγονός που αυξάνει το κόστος παραγωγής. Τέλος, συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BN60724 και 3BCI60724, φαίνεται ότι το δεύτερο οδήγησε σε μεταβατικές αλούμινες καλύτερης θερμικής σταθερότητας, καθώς μέχρι και τους 900°C αυτές παρουσιάζουν μικρότερη μεταβολή της ειδικής επιφάνειάς τους (Πίνακας 7.2.3). Επιπλέον, οι μεταβατικές αλούμινες που προκύπτουν από τον βαιμίτη 3BCI60724 διατηρούν τη στενή κατανομή των πόρων τους στο μέσο-πορώδες ακόμα και στην υψηλή θερμοκρασία των 1100 °C σε αντίθεση με τις αλούμινες στις οποίες μετασχηματίζεται ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BN60724 στην ίδια θερμοκρασία (Σχήμα 7.2.15).

Τα προαναφερθέντα συμπεράσματα δείχνουν πως το HCl αποτελεί ένα ελπιδοφόρο μέσο για τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη κατάλληλου για χρήση ως πρώτη ύλη σε καταλυτικές εφαρμογές ακολουθώντας τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Για το λόγο αυτό το υδροχλωρικό οξύ επιλέχθηκε για τη συνέχιση της παρούσας μελέτης καταβύθισης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα.

Από τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων φάνηκε επίσης ότι κατά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων ο χρόνος παραμονής στην εκάστοτε θερμοκρασία θα πρέπει να αυξηθεί στις δύο ώρες προκειμένου να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός. Επιπλέον, κατά την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, η παραμονή για μισή ώρα στους 100°C δεν ήταν αρκετή για την απομάκρυνση της υγρασίας του στερεού. Αποφασίστηκε λοιπόν τα στερεά να παραμένουν στους 100°C για μία ώρα. Τέλος, προκειμένου να απομακρύνεται πιο εύκολα η υγρασία των δειγμάτων κατά το στάδιο της ξήρανόσ τους στο περιβάλλον, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί αιθανόλη καθαρότητας 99% για την τελευταία έκπλυση των στερεών κατακρυσμνησμάτων, όπως εξ' άλλου γίνεται και από άλλους ερευνητές [24,26] προκειμένου να απομακρυνθεί το περιεχόμενο νερό ευκολότερα και να μειωθεί η τάση των σωματιδίων να δημιουργούν συσσωματώματα [132].

Οι συνθήκες θερμοκρασίας και pH της παρούσας πειραματικής σειράς επιλέχθηκαν ως ήπιες συνθήκες καταβύθισης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με βάση την κρυσταλλικότητα και μόνο των στερεών κατακρυσμνησμάτων. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια σειρά πειραμάτων στις συνθήκες που φάνηκε να ευνοούν την

καταβύθιση βαιμίτη (Σχήμα 7.1.6), όπως αυτές αναδείχθηκαν από αντίστοιχα πειράματα με  $\text{HNO}_3$ . Η πειραματική αυτή σειρά κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου τα κατακρυμνίσματα βαιμίτη που καταβυθίζονται παρουσία ιόντων  $\text{Cl}^-$  να ταξινομηθούν βάσει της ικανότητάς τους να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παρασκευή καταλυτών, δηλαδή βάσει της ειδικής τους επιφάνειας, του μεγέθους και της κατανομής των πόρων τους καθώς και της θερμική τους σταθερότητας.

## 7.3 Επίδραση των συνθηκών καταβύθισης βαιμίτη στις φυσικές του ιδιότητες

### 7.3.1 Εισαγωγή

Στις πειραματικές σειρές που περιγράφηκαν στις παραγράφους 7.1 & 7.2 φάνηκε ότι υπό δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας, οξύτητας και γήρανσης είναι δυνατή η καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργλικά διαλύματα (ΥΑΔ). Στα πειράματα που παρουσιάστηκαν στη παράγραφο 7.1 προσδιορίστηκε η περιοχή T-pH-γήρανσης που ευνοεί την καταβύθιση καθαρού βαιμίτη με χρήση του ΥΑΔ ως μέσου εξουδετέρωσης διαλύματος  $\text{HNO}_3$ . Από πειράματα εξουδετέρωσης διαφόρων άλλων οξέων με προσθήκη του ΥΑΔ, τα οποία πραγματοποιήθηκαν υπό ήπιες συνθήκες (παράγραφος 7.2) φάνηκε ότι το  $\text{HCl}$  αποτελεί ένα κατάλληλο μέσο για τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με ιδιότητες που του επιτρέπουν την χρήση ως πρόδρομο υλικό για καταλυτικές εφαρμογές. Στην παρούσα παράγραφο 7.3 γίνεται ένας συνδιασμός των αποτελεσμάτων των προηγούμενων παραγράφων προκειμένου να επιλεχθούν οι κατάλληλες συνθήκες που επιτρέπουν όχι μόνο την καταβύθιση καθαρού νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη, όπως έγινε στην παράγραφο 7.1, αλλά και τη χρήση του σε καταλυτικές εφαρμογές.

### 7.3.2 Πειραματική Διαδικασία

Το διάλυμα  $\text{HCl}$  που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 2N ενώ η τιτλοδότησή του πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.4. Οι συνδυασμοί θερμοκρασίας, pH και χρόνου γήρανσης που μελετήθηκαν ήταν οι ακόλουθοι: 30°C-pH7-48ώρες γήρανση, 60°C-pH6-2ώρες γήρανση, 60°C-pH7-0ώρες γήρανση, 90°C-pH5-0ώρες γήρανση, 90°C-pH6-0ώρες γήρανση και 90°C-pH7-0ώρες γήρανση.

Μετά τον απαιτούμενο χρόνο γήρανσης, ο κάθε πολφός φυγοκεντρήθηκε προκειμένου να γίνει διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση. Τα στερεά κατακρυσμνήματα εκπλύθηκαν στη φυγόκεντρο 4 φορές με απιονισμένο νερό και μια με αιθανόλη και όχι 5 φορές με νερό όπως έγινε στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων.

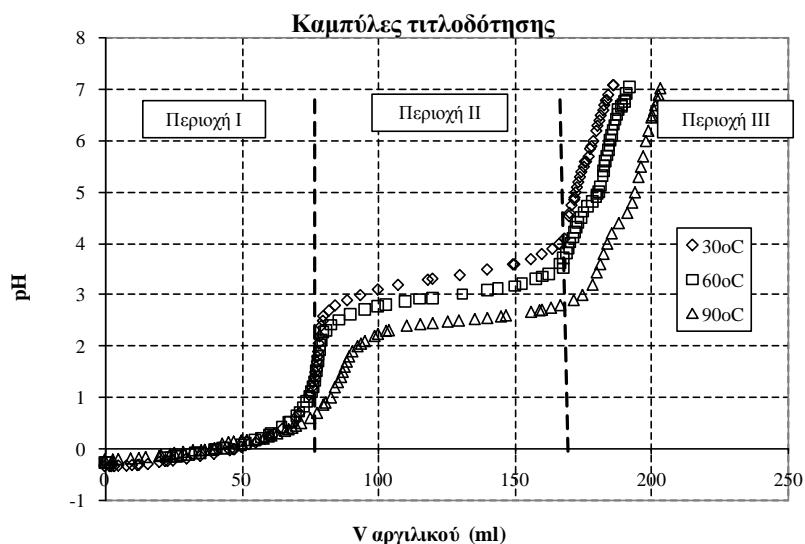
Στα ξηρά στερεά ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) έγινε κρυσταλλογραφική και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και υπολογισμός της διαμέτρου των πόρων και της κατανομής τους. Επιπλέον, στα στερεά έγινε θερμική επεξεργασία και στα στερεά που προέκυψαν πραγματοποιήθηκαν όλες οι αναλύσεις και μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα  $\gamma\text{-AlOOH}$ .

Η κωδικοποίηση των δειγμάτων βαιμίτη που προέκυψαν ακολουθεί την ίδια φιλοσοφία με τις προηγούμενες παραγράφους, δηλαδή 3BCIXY, με το 3 να αντιστοιχεί στο ρυθμό προσθήκης του αργλικού διαλύματος (3ml/min), το B σε βαιμίτη, το Cl στο υδροχλωρικό οξύ, το X στη θερμοκρασία και το Y στο χρόνο γήρανσης. Αντίστοιχα, τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας θα συμβολίζονται ως 3BCIXY\_calZ, όπου Z αντιστοιχεί στη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας. Για παράδειγμα, ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης που καταβυθίστηκε στους 60°C, για pH7 και μετά από 0ώρες γήρανση θα συμβολίζεται ως 3BCI6070 ενώ το προϊόν θερμικής του επεξεργασίας στους 650°C ως 3BCI6070\_cal650.

### 7.3.3 Αποτελέσματα και συζήτηση αποτελεσμάτων

#### Καμπύλες τιτλοδότησης

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης που προέκυψαν για τις τρεις θερμοκρασίες 30, 60 και 90°C.

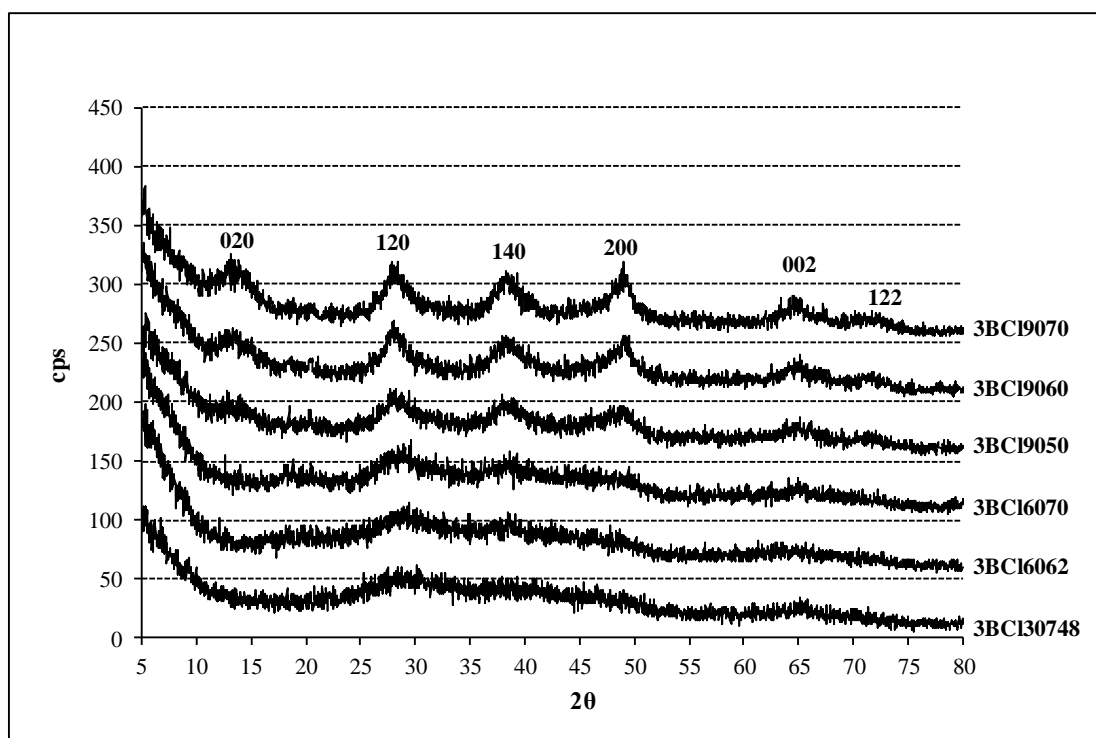


**Σχήμα 7.3.1.** Καμπύλες τιτλοδότησης HCl 2N από υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασία 30, 60 και 90°C

Όπως φαίνεται στο Σχήμα αυτό, τα χαρακτηριστικά των καμπύλων είναι ίδια με των αντίστοιχων της τιτλοδότησης νιτρικού οξέος (Σχήμα 7.1.1) στις ίδιες συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι η χημεία των διαλυμάτων κατά την τιτλοδότηση είναι η ίδια για τα δύο οξέα, και είναι αυτή που περιγράφεται στην παράγραφο 7.1.3.

#### Κρυσταλλογραφική Ανάλυση

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν Στο ίδιο σχήμα έχουν σημειωθεί και οι κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανακλάσεων του βαιμίτη.



**Σχήμα 7.3.2.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν κατά την τιτλοδότηση HCl 2N με υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Ρυθμός προσθήκης 3ml/min, θερμοκρασίες 30, 60 και 90°C και διάφοροι χρόνοι γήρανσης

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.3.2, οι πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν και οι οποίες αντιστοιχούν στις συνθήκες καταβύθισης καθαρού βαιμίτη παρουσία ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, οδήγησαν επίσης στην καταβύθιση βαιμίτη παρουσία ιόντων Cl<sup>-</sup>. Η επίδραση της θερμοκρασίας και του pH των διαλυμάτων είναι επίσης αυτή που περιγράφηκε στην παράγραφο 7.1.3, με την αύξηση της θερμοκρασίας και του pH να προκαλεί την καλύτερη κρυσταλλικότητα των στερεών.

Στα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν στις χαμηλές θερμοκρασίες των 30 και 60°C, απουσιάζει η ανάκλαση που αντιστοιχεί στην ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], ενώ οι υπόλοιπες ανακλάσεις φαίνονται να είναι εξαιρετικά ευρείες. Η απουσία της κύριας κορυφής 020 στα κρυσταλλογραφικά αυτά διαγράμματα υπονοεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους, πάχος κρυσταλλιτών μικρότερο από το πάχος της μοναδιαίας δομικής κυψελίδας του βαιμίτη. Επομένως, τα αντίστοιχα δείγματα 3BCI30748, 3BCI6062 και 3BCI6070 αντιστοιχούν σε γέλη βαιμίτη, αποτελούμενη κυρίως από άμορφο υλικό. Αντίθετα, τα δείγματα 3BCI9050, 3BCI9060 και 3BCI9070 παρουσιάζουν ανακλάσεις στο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που αντιστοιχούν στο βαιμίτη. Οι ανακλάσεις αυτές είναι εξαιρετικά ευρείες με αποτέλεσμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δείγματα αυτά να αντιστοιχούν σε νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη.

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.3.1 παρουσιάζεται το μέγεθος των κρυστάλλων των δειγμάτων κατά τις κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις καθώς και το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων τους.

**Πίνακας 7.3.1.** Μέγεθος των κρυστάλλων βαιμίτη για τις διάφορες συνθήκες καταβύθισης

δείγματα βαιμίτη	κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις						Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Ενδοπλεγματική απόσταση $d_{020}$ (Å)
	020	120	140,031	051,200	002	122		
	μέγεθος κρυσταλλιτών (nm) από σχέση Scerrer							
<b>3BCI30748</b>	*	*	1,744	*	*	*	1,744	**
<b>3BCI6062</b>	*	3,813	1,892	5,268	6,027	*	4,250	**
<b>3BCI6070</b>	*	3,968	3,464	3,674	4,055	*	3,790	**
<b>3BCI9050</b>	2,549	4,158	4,085	5,494	*	*	4,071	6,812
<b>3BCI9060</b>	4,496	4,168	3,210	4,903	3,840	4,759	4,229	6,69
<b>3BCI9070</b>	2,815	3,933	3,862	4,476	5,434	4,139	4,110	6,6816

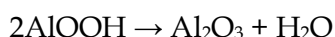
\*: δεν εμφανίστηκαν οι κορυφές αυτές στο αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα

\*\*: απουσία ανάκλασης στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020]

Συγκρίνοντας τα κρυσταλλικά μεγέθη των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που παρουσιάζονται στον προηγούμενο πίνακα, με τα αντίστοιχα των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία νιτρικού οξέος (Πίνακας 7.1.1), φαίνεται ότι τα τελευταία παρουσιάζουν μεν μικρότερο κρυσταλλικό μέγεθος αλλά χαμηλότερες τιμές ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], γεγονός που σημαίνει ότι παρουσία  $\text{HNO}_3$  ο νάνο- κρυσταλλικός βαιμίτης που καταβυθίζεται έχει καλύτερη κρυσταλλικότητα. Η διαφορά αυτή οφείλεται, όπως έχει ήδη αναλυθεί στην ύπαρξη περισσότερου νερού στην περιοχή μεταξύ των διπλοστοιβάδων των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που καταβυθίστηκαν παρουσία χλωριόντων, διαστέλλοντας την μοναδιαία κυψελίδα δομής και μειώνοντας ταυτόχρονα την κρυσταλλικότητά τους.

#### **Θερμοβαρομετρική Ανάλυση**

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων βαιμίτη που καταβυθίστηκαν στις συνθήκες θερμοκρασίας, pH και γήρανσης που ευνοούν την καταβύθιση της φάσης αυτής. Η συνολική απώλεια βάρους για όλους τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες ήταν της τάξης των 18-22% (Πίνακας 7.3.2), πολύ μεγαλύτερη δηλαδή από τη θεωρητική απώλεια μάζας του κρυσταλλικού βαιμίτη (15%), όπως αυτή υπολογίζεται από την αντίδραση

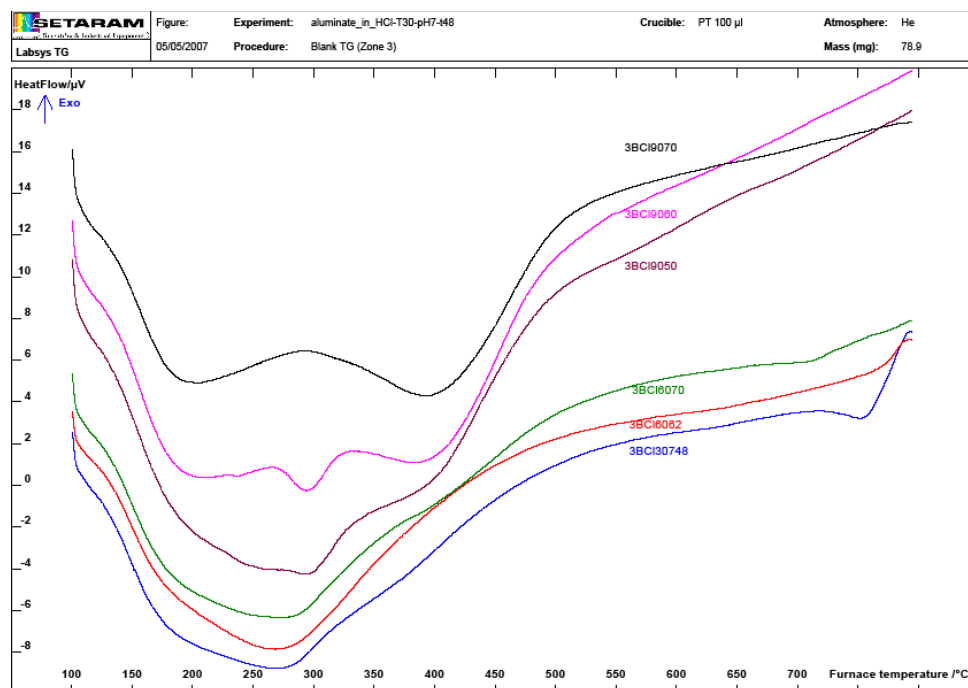


απώλεια που έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι χαρακτηριστική για τέτοια δείγματα. Ο αριθμός των εγκλωβισμένων νερών που υπολογίστηκε από αυτήν την απώλεια κυμαίνεται μεταξύ 1,25 και 1,48, τιμές χαρακτηριστικές για ψεύδο-βαιμίτη [22].

Επιπλέον, στο Σχήμα 7.3.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DTA των αντίστοιχων δειγμάτων.

**Πίνακας 7.3.2:** Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός νερών στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν στις διάφορες πειραματικές συνθήκες

Δείγματα βαιμίτη	μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	% απώλεια μάζας στην περιοχή I	% απώλεια μάζας στην περιοχή II	% συνολική απώλεια μάζας	αριθμός νερών	Θερμοκρασία στην περιοχή I (°C)	Θερμοκρασία στην περιοχή II (°C)
3BCI30748	1,744	18,77	0	18,77	1,25	277,51	-
3BCI6062	4,250	19,85	0	19,85	1,32	272,94	-
3BCI6070	3,790	12,828	6,689	19,52	1,30	266,58	384,29
3BCI9050	4,071	13,096	9,122	22,22	1,48	279,83	386,94
3BCI9060	4,229	12,017	9,834	21,85	1,46	202,14	397,79
3BCI9070	4,110	9,223	11,077	20,30	1,35	187,86	396,95



**Σχήμα 7.3.3.** Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων 3BCI30748, 3BCI6062, 3BCI6070, 3BCI9050, 3BCI9060 και 3BCI9070

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Σχήματος 7.3.3, όσο και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.3.2, στις χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας και pH τα δείγματα 3BCI30748 και 3BCI6062 παρουσίασαν ένα έντονο ενδόθερμο φαινόμενο το οποίο ολοκληρώθηκε κοντά στους 500°C. Τα ίδια δείγματα, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αντιστοιχούν σε άμορφο βαιμίτη με τους κρυσταλλίτες να έχουν αναπτυχθεί ατελώς.

### Ρόφηση-Εκρόφηση N<sub>2</sub>

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.3.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και όγκος των πόρων, καθώς και οι τύποι των ισοθέρμων ρόφησης και βρόχων υστέρησης για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα αυτό, φαίνεται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ενόησαν την ανάπτυξη μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Επιπλέον, για δείγματα που καταβυθίστηκαν στην ίδια θερμοκρασία και υπό τις ίδιες συνθήκες γήρανσης, το pH φαίνεται επίσης να παίζει σημαντικό ρόλο στην τιμή της ειδικής επιφάνειας του δείγματος βαιμίτη, με αύξησή του να οδηγεί αντίστοιχα σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

**Πίνακας 7.3.3.** Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν παρουσία Cl<sup>-</sup> σε διάφορες θερμοκρασίες και pH

	<b>3BCI6062</b>	<b>3BCI6070</b>	<b>3BCI9050</b>	<b>3BCI9060</b>	<b>3BCI9070</b>
φάση που καταβυθίστηκε	γ-AlOOH	γ-AlOOH Al(OH) <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	γ-AlOOH Al(OH) <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	γ-AlOOH Al(OH) <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O	γ-AlOOH
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	18,2703	17,0186	49,9769	113,2923	150,7534
μέγεθος πόρων (nm)	5,8060	5,6005	5,2308	4,9496	4,9867
ισόθερμη ρόφησης	ψεύδο- Τύπου II	ψεύδο- Τύπου II	ψεύδο- Τύπου II	ψεύδο- Τύπου II	ψεύδο- Τύπου II
βρόχος υστέρησης	H3	H3	H3	H3	H3

Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που καταβυθίστηκαν στους 90°C χωρίς να ακολουθήσει γήρανσή τους στον πολφό, παρουσίασαν τιμές ειδικής επιφάνειας της τάξης των 49,97, 113,29 και 150,75m<sup>2</sup>/g για τιμές pH 5,6 και 7, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 7.3.3 φαίνεται επίσης ότι στους 60°C και για pH καταβύθισης 6, απαιτούνται 2 ώρες γήρανσης προκειμένου η ειδική επιφάνεια του στερεού (3BCI6062) να φτάσει την τιμή της ειδικής επιφάνειας του στερεού που καταβυθίστηκε στην ίδια θερμοκρασία αλλά για μεγαλύτερο pH και χωρίς γήρανση (3BCI6070).

Επιπλέον, συγκρίνοντας την ειδική επιφάνεια του δείγματος 3BCI6070 και του αντίστοιχου που προκύπτει με γήρανση για 24 ώρες στον πολφό (δείγμα 3BCI60724 της προηγούμενης πειραματικής σειράς) αποδεικνύεται ότι η γήρανση στον πολφό υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH οδήγησαν σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 17m<sup>2</sup>/g στο χρόνο 0 σε 170,76m<sup>2</sup>/g για 24 ώρες γήρανση (Πίνακας 7.2.3). Με μια πρώτη ματιά τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα όσα αναφέρονται στην αντίστοιχη βιβλιογραφία [24], σύμφωνα με την οποία η γήρανση οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών ως αποτέλεσμα των μεγαλύτερων κρυσταλλικών μεγεθών.

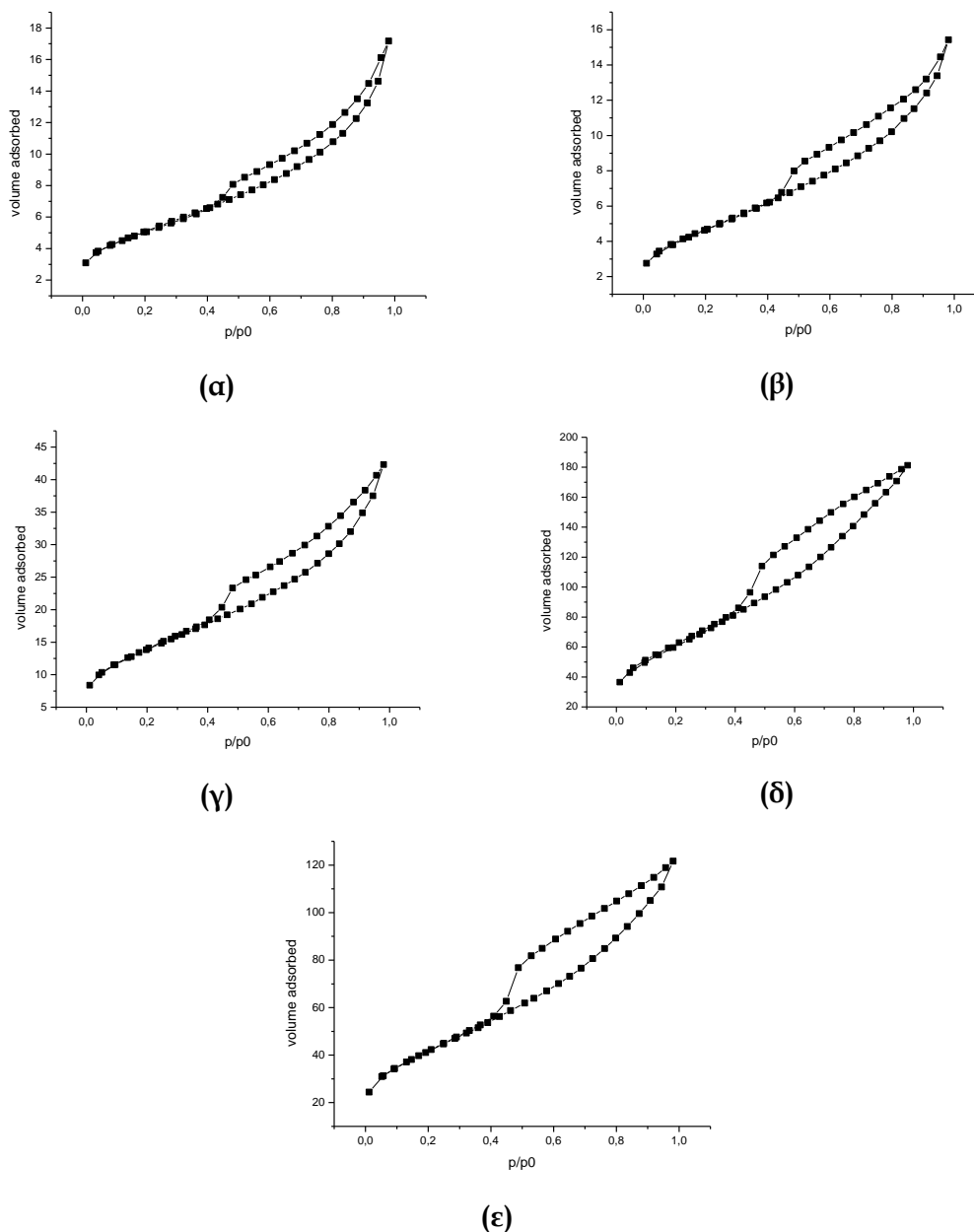
Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι στα δείγματα του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που αναφέρονται στη βιβλιογραφία οι κρύσταλλοι είναι ήδη αναπτυγμένοι προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Αντίθετα, στα δείγματα της παρούσας εργασίας πριν τη γήρανση οι παρόντες κρυσταλλίτες δεν είναι αναπτυγμένοι προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (Σχήμα 7.3.2). Η γήρανση των δειγμάτων αυτών οδηγεί στην πλήρη διαμόρφωση των κρυστάλλων (Σχήμα 7.2.2) η οποία πιθανώς αυξάνει την ειδική επιφάνεια. Από τη στιγμή που οι κρύσταλλοι έχουν πλήρως αναπτυχθεί, περαιτέρω γήρανση θα πρέπει να οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας, όπως είναι η περίπτωση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Άλλωστε, σύμφωνα και με άλλη πηγή [27] η αύξηση της ειδικής επιφάνειας με τη γήρανση συνδέεται με τη δημιουργία κρυσταλλιτών βαιμίτη από την άμορφη φάση, ενώ η μείωσή της με την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών αυτών.

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.4 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης -εκρόφησης αζώτου των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών της παρούσας εργασίας. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, όλα τα δείγματα παρουσίασαν ισόθερμη ρόφησης ψεύδο-Τύπου II, καθώς κατά την εκρόφηση του αζώτου παρατηρήθηκε δημιουργία βρόχου υστέρησης. Για όλα τα δείγματα ο βρόχος υστέρησης αντιστοιχεί σε βρόχο Τύπου H3, δηλαδή σε κενά που οφείλονται σε συσσωματώματα πλακιδίων.

Από τους βρόχους υστέρησης στις ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης των δειγμάτων 3BCI9050, 3BCI9060 και 3BCI9070 (Σχήμα 7.3.4 γ, δ και ε) φαίνεται ότι η αύξηση του pH προκάλεσε τη διαπλάτυνση του βρόχου, δηλαδή ευνόησε τη δημιουργία δικτύου



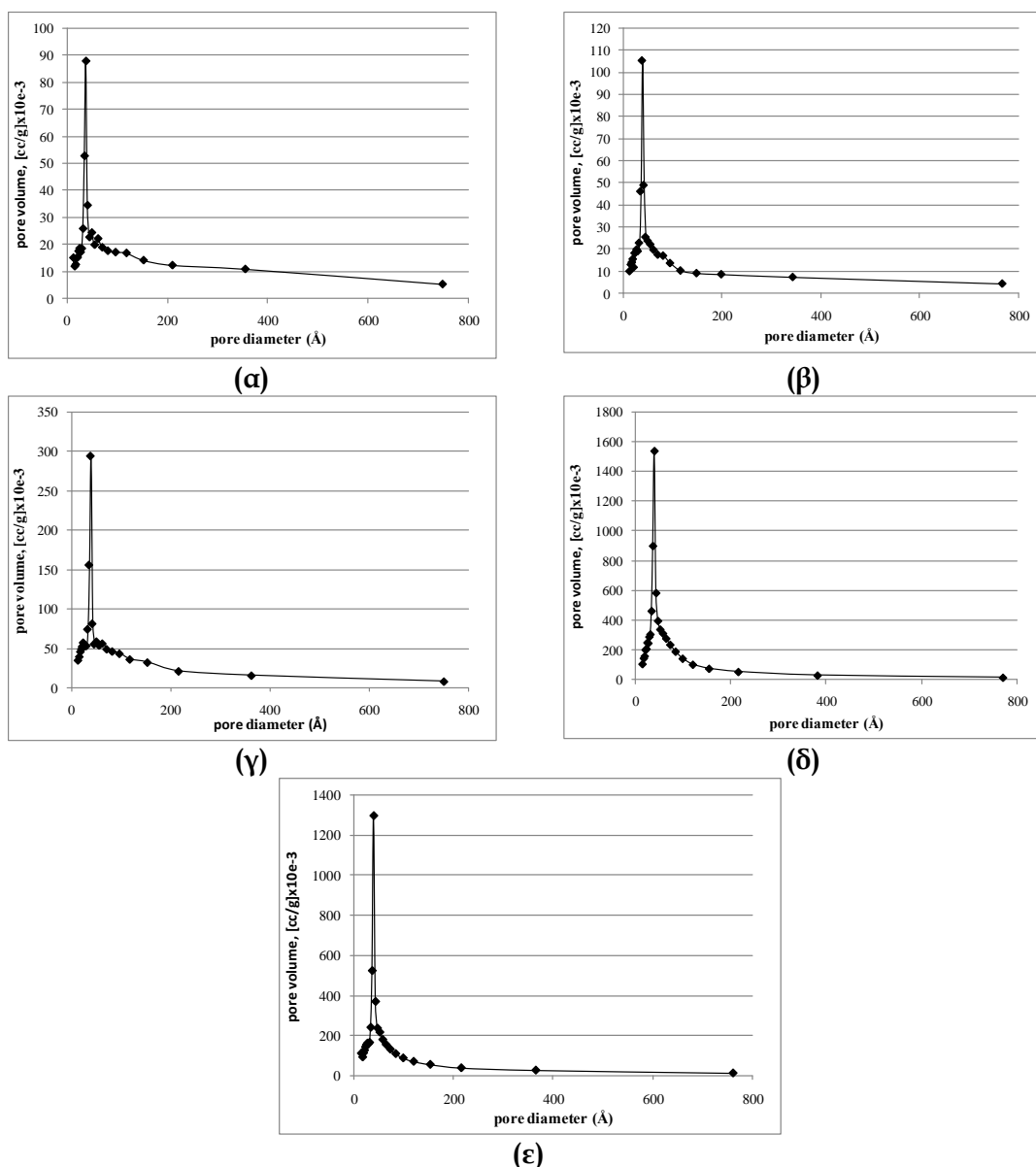
πόρων. Η μεγαλύτερη διπλάτυνση του βρόχου υστέρησης στην ισόθερμη του δείγματος 3BCI9070 οφείλεται επομένως στην ύπαρξη ενός μεγαλύτερου δικτύου πόρων που προκαλούν την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του συγκεκριμένου δείγματος σε σχέση με τα 3BCI9060 και 3BCI9050. Επιπλέον, από τις ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  για τα δείγματα 3BCI6070 και 3BCI60724 (Σχήματα 7.3.4 και 7.2.5, αντίστοιχα) φαίνεται ότι και η γήρανση ευνοεί την ανάπτυξη δικτύου πόρων και επομένως τη δημιουργία κρυσταλλιτών από την άμορφη φάση, όπως άλλωστε φαίνονται και από τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα (Σχήμα 7.3.2).



**Σχήμα 7.3.4.** Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου των δειγμάτων (α) 3BCI6062, (β) 3BCI6070, (γ) 3BCI9050, (δ) 3BCI9060 και (ε) 3BCI9070

Δεδομένης (α) της χρήσης των βαιμιτών ως πρώτη ύλη για μεταβατικές αλούμινες που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, (β) του τοποτακτικού μετασχηματισμού των βαιμιτών στις αλούμινες αυτές καθώς και (γ) της στενής κατανομής πόρων στο μέσο-πορώδες που απαιτείται για χρήση ενός υλικού ως καταλύτης, φαίνεται ότι το μέγεθος και η κατανομή των πόρων του βαιμιτίτη είναι μια ιδιότητα ιδιαίτερης

σημασίας που καθορίζει τη μετέπειτα χρήση του. Έτσι, η κατανομή των πόρων των προαναφερθέντων δειγμάτων βαιμίτη παρουσιάζεται για κάθε δείγμα στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.5. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η χαμηλή θερμοκρασία των 60°C (Σχήμα 7.3.5 α και β) ευνόησε την ανάπτυξη τόσο μακρο-πόρων (>200Å) όσο και μέσο- πόρων (20-200Å). Στην ίδια θερμοκρασία και για χαμηλότερο pH καταβύθισης (Σχήμα 7.3.5α) η κατανομή των πόρων στο μέσο πορώδες εμφανίζεται να είναι ευρεία με το μεγαλύτερο όγκο πόρων να οφείλεται σε μεγέθη πόρων κοντά στα 50Å. Αύξηση του pH καταβύθισης στην ίδια θερμοκρασία από 6 σε 7 (Σχήμα 7.3.5β) οδήγησε σε μείωση του όγκου των μακρο πόρων καθώς και σε πιο στενή και ομοιόμορφη κατανομή των πόρων στο μέσο πορώδες.



Σχήμα 7.3.5. Καμπόλες κατανομής των πόρων για τα δείγματα (α) 3BCI6062, (β) 3BCI6070, (γ) 3BCI9050, (δ) 3BCI9060 και (ε) 3BCI9070

Η αύξηση του pH καταβύθισης στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 90°C προκάλεσε την ίδια μεταβολή στο μέγεθος και την κατανομή των πόρων, με την αύξηση της τιμής του από 5 σε 6 και 7 να οδηγεί στη μείωση του όγκου των μακρο-πόρων των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και στην στενότερη κατανομή των πόρων τους στο μέσο-πορώδες (Σχήματα 7.3.5γ,δ και ε, αντίστοιχα). Μάλιστα, το δείγμα νάνο-

κρυσταλλικού βαιμίτη που καταβυθίστηκε στους 90°C και pH7, παρουσίασε τη στενότερη κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες.

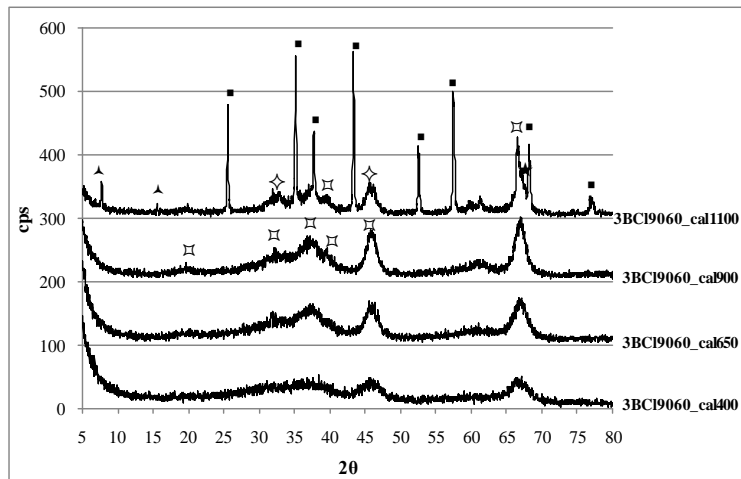
Συγκρίνοντας επίσης τα δείγματα 3BCI6070 και 3BCI9070 (Σχήματα 7.3.5β και ε) φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης για ίδιες συνθήκες pH και χρόνου γήρανσης οδηγεί σε μείωση του όγκου των μακρο-πόρων και στενότερη κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες. Τέλος, συγκρίνοντας την κατανομή των πόρων για τα δείγματα 3BCI6070 (Σχήμα 7.3.5β) και 3BCI60724 της προηγούμενης σειράς πειραμάτων (Σχήμα 7.2.5β) φαίνεται ότι η γήρανση υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και pH οδηγεί σε στενότερη κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες και μείωση του όγκου των μακρο-πόρων, δεδομένης της δημιουργίας νέων κρυσταλλιτών. Επιπλέον, με βάση την κατανομή των πόρων για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν στην υψηλότερη θερμοκρασία των 90°C (Σχήμα 7.3.5γ, δ και ε) φαίνεται ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες καταβύθισης η γήρανση δεν είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιδιωκόμενης κατανομής πόρων.

### **Προϊόντα Θερμικής Επεξεργασίας**

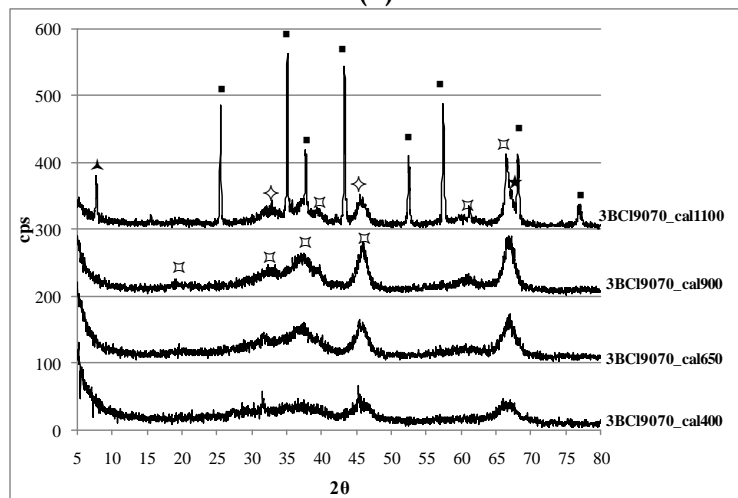
Από τα δείγματα βαιμίτη που καταβυθίστηκαν στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, τα 3BCI9060 και 3BCI9070 κρίθηκαν ως τα πιο ενδιαφέροντα για περαιτέρω ανάλυση, καθώς τα δείγματα αυτά παρουσίασαν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αλλά και τη στενότερη κατανομή πόρων, ενώ οι κρυσταλλίτες τους είχαν πλήρη ανάπτυξη προς όλες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Τα δείγματα αυτά υποβλήθησαν σε θερμική επεξεργασία, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.4.

### **Κρυσταλλογραφική ανάλυση**

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.6 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070. Όπως φαίνεται από τα κρυσταλλογραφικά αυτά διαγράμματα, τόσο ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 3BCI9060 όσο και ο 3BCI9070 μετασχηματίστηκαν σε ένα μείγμα η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κατά τη θερμική τους επεξεργασία στους 400°C για 2 ώρες. Η ίδια φάση παρέμεινε μέχρι και τους 900°C, ενώ στους 1100°C παρατηρήθηκε μερικός μετασχηματισμός και των δύο δειγμάτων σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με τις φάσεις η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να παραμένουν χωρίς όμως να μπορεί να αποκλειστεί και η ύπαρξη της δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Σχήματα 7.3.6α και β). Επιπλέον, και για τα δύο δείγματα στους 1100°C ταυτοποιήθηκε και β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> η ύπαρξη της οποίας αποδίδεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο υπολειπόμενο νάτριο.



(α)



(β)

**Σχήμα 7.3.6.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 3BCI9060 και (β) 3BCI9070. ▣:γ/η- $Al_2O_3$ , ◇:γ/η/δ- $Al_2O_3$ , ★:δ- $Al_2O_3$ , ▲:β- $Al_2O_3$ , ■:α- $Al_2O_3$

### Ρόφηση-εκρόφηση $N_2$

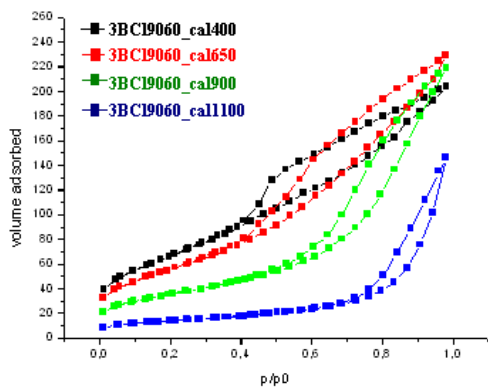
Στο ακόλουθο Σχήμα 7.3.7 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070 στους 77K καθώς και οι αντίστοιχες καμπύλες κατανομής των πόρων τους.

Από τις καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.3.7α για το δείγμα 3BCI9060, φαίνεται ότι τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του μέχρι και τους 650°C παρουσίασαν καμπύλη ρόφησης ψεύδο-Τύπου II. Οι αντίστοιχοι βρόχοι υστέρησης αντιστοιχούν σε δίκτυο κυλινδρικών πόρων με ελάχιστη τάση να δημιουργούν πόρους τύπου μελανοδοχίου (μικτός Τύπος H1&H2), Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 900°C, το υλικό παρουσιάζει χαρακτηριστικά καταλύτη (ισόθερμη ρόφησης Τύπου IV) ενώ το δίκτυο των πόρων καταστράφηκε, λόγω συννέωσης των σωματιδίων. Η διατήρηση του ίδιου τύπου καμπύλης ρόφησης -εκρόφησης με τη θερμική επεξεργασία μέχρι και τους 650°C, καθώς και της στενής κατανομής των πόρων στο μέσο-πορώδες μέχρι τη θερμοκρασία αυτή, υπονοεί ότι το δείγμα 3BCI9060 παρουσιάζει εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας στους 1100°C οδήγησε σε υλικό αποτελούμενο

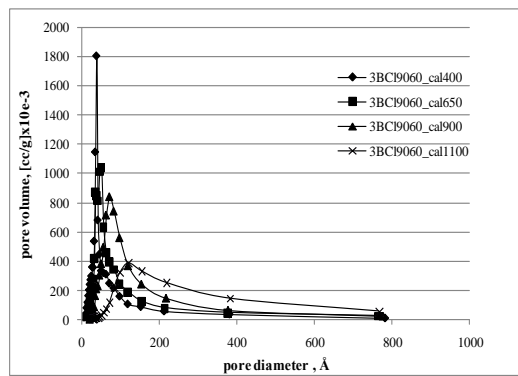
από μάκρο-πόρους, όπως φαίνεται από τον μικτό τύπο καμπύλης ρόφησης αζώτου (Τύπος II + III) και αποδεικνύεται και από την κατανομή των πόρων του (Σχήμα 7.3.7β). Ο βρόχος υστέρησης που εμφανίστηκε θα μπορούσε να αποδοθεί σε Τύπου H3 (παρουσία σχιστών πόρων που σχετίζονται με συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων).

Η ισόθερμη ρόφησης του δείγματος 3BCI9070 (Σχήμα 7.3.7γ) διατηρήθηκε κατά τη θερμική του επεξεργασία μέχρι τους 650°C (ψεύδο-Τύπου II) ενώ σχηματίστηκαν κυλινδρικοί πόροι (Τύπος βρόχου H1). Αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας στους 900°C, οδήγησε στη σύνθεση προϊόντων ικανών να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες (ισόθερμες ρόφησης Τύπου IV) οι οποίοι περιείχαν επίσης κυλινδρικούς πόρους (Τύπος H1). Στη μεγαλύτερη θερμοκρασία των 1100°C, το στερεό 3BCI9070\_cal1100°C που σχηματίστηκε αποτελείται από μάκρο-πόρους (μικτός τύπος ισόθερμης ρόφησης II & III), όπως άλλωστε φαίνεται και από την αντιστοιχη κατανομή των πόρων του. Και για το δείγμα αυτό ο βρόχος υστέρησης θα μπορούσε να αποδοθεί σε Τύπου H3 (παρουσία σχιστών πόρων που σχετίζονται με συσσωματώματα δισκοειδών σωματιδίων).

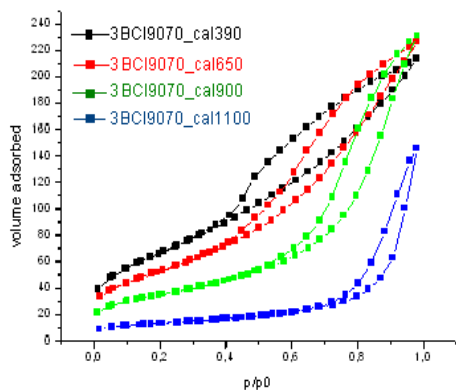
Και για τους δύο νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες η κατανομή των πόρων των προϊόντων θερμικής τους επεξεργασίας φαίνεται ότι παρέμεινε στενή στην περιοχή του μέσο-πορώδους μέχρι και τους 900°C με μικρή ενσωμάτωση μάκρο-πόρων και στις δύο περιπτώσεις. Όσον αφορά στα δείγματα 3BCI9060\_cal1100 και 3BCI9070\_cal1100, η κατανομή των πόρων τους ήταν διευρυμένη στο μέσο-πορώδες ενώ συγχρόνως αυξήθηκε και ο όγκος των πόρων στο μάκρο-πορώδες. Εξηγείται με αυτόν τον τρόπο η μείωση της ειδικής επιφάνειας των στερεών για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 650°C, όπως εξ' άλλου φαίνεται και από τη μεταβολή της ειδικής επιφάνειας με τη θερμοκρασία μετασχηματισμού (Σχήμα 7.3.8).



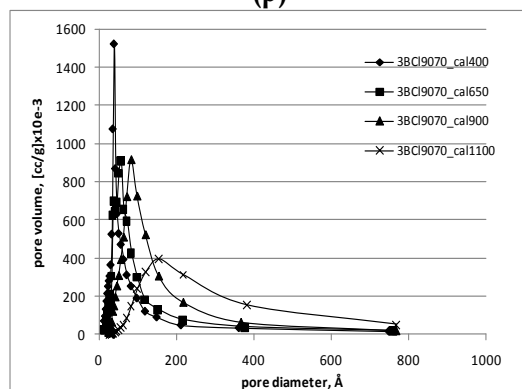
(α)



(β)

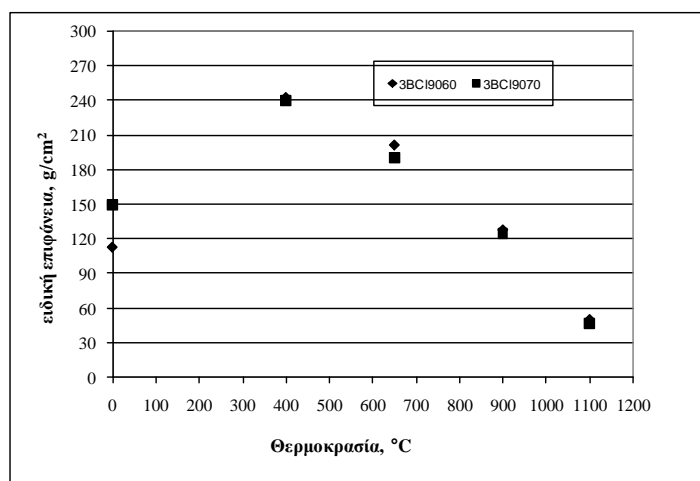


(γ)



(δ)

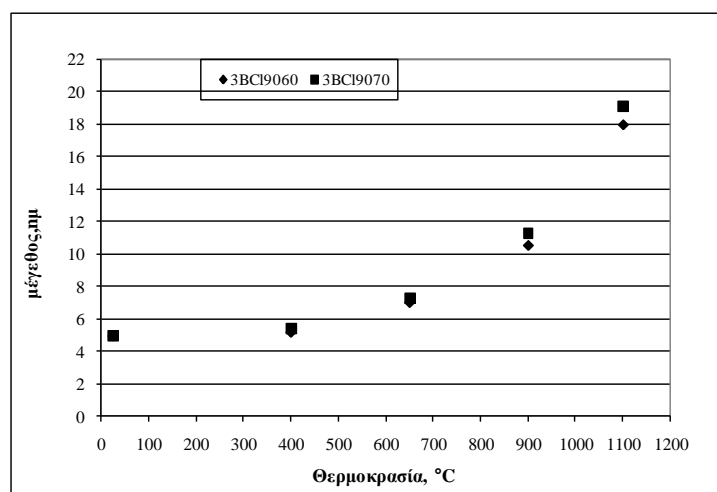
Σχήμα 7.3.7. Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης –εκρόφησης αζώτου και κατανομή πόρων για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α),(β) 3BCI9060 και (γ), (δ) 3BCI9070



Σχήμα 7.3.8. Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070

Από το προηγούμενο Σχήμα 7.3.8 καθώς και από επόμενο 7.3.9 στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή του μέσου μεγέθους των πόρων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας των δύο βαιμιτών, φαίνεται πως αυτοί παρουσιάζουν παρόμοιες μεταβολές στην ειδική τους επιφάνεια και στη μεταβολή του μέσου

μεγέθους των πόρων τους, συμπεριφέρονται δηλαδή με τον ίδιο τρόπο κατά τη θερμική τους επεξεργασία μέχρι τους 1100°C.



**Σχήμα 7.3.9.** Μεταβολή του μεγέθους των πόρων για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 3BCI9060 και 3BCI9070

### 7.3.4 Συμπεράσματα και Σχεδιασμός επόμενης σειράς πειραμάτων

Από την ανάλυση που προηγήθηκε, φάνηκε ότι παρουσία ιόντων χλωρίου, ο συνδιασμός υψηλής θερμοκρασίας και pH μπορεί να οδηγήσει στην καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη αρκετά μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Μάλιστα, για τις ίδιες συνθήκες pH7 και γήρανσης (0min) στους 90°C σχηματίστηκε νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης με ειδική επιφάνεια της τάξης των 150m<sup>2</sup>/g σε αντίθεση με τους 60°C όπου, στις ίδιες συνθήκες pH και γήρανσης, η ειδική επιφάνεια του βαιμίτη ήταν μόλις 17m<sup>2</sup>/g. Επιπλέον, για την ίδια θερμοκρασία (90°C) και χρόνο γήρανσης (0min) η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια επιτεύχθηκε για pH7, με τους νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτες που καταβυθίστηκαν σε pH6 και pH5 να ακολουθούν (113m<sup>2</sup>/g και 50m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα).

Όσον αφορά στις ιδιότητες των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας (μεταβατική αλούμινα, μεταβολή ειδικής επιφάνειας και μεγέθους και κατανομής πόρων με τη θερμοκρασία), τα δείγματα 3BCI9060 και 3BCI9070 φάνηκε ότι συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο. Οδήγησαν δηλαδή σε προϊόντα μεγάλης ειδικής επιφάνειας της ίδιας τάξης μεγέθους, τα οποία παρουσίασαν θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 900°C, στενή κατανομή πόρων στο μέσο πορώδες και χωρίς σημαντική ενσωμάτωση μακροπόρων μέχρι τη θερμοκρασία αυτή.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού προσθήκης του ΥΑΔ στις ιδιότητες του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που καταβυθίζεται. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν θερμοκρασία 90°C και pH7, καθώς σε αυτές τις συνθήκες ο βαιμίτης που καταβυθίζεται παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (150m<sup>2</sup>/g έναντι 113 m<sup>2</sup>/g σε pH6).

## 7.4 Επίδραση του ρυθμού προσθήκης στις ιδιότητες του βαιμίτη που καταβυθίζεται από ΥΑΔ

### 7.4.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH, του χρόνου γήρανσης και της παρουσίας διαφόρων ιόντων στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του  $Al(OH)_3$  που καταβυθίστηκε. Στην παρούσα παράγραφο μελετάται η επίδραση της ταχύτητας ανάμειξης των διαλυμάτων.

### 7.4.2 Πειραματική Διδικασία

Προκειμένου να αναλυθεί η επίδραση του ρυθμού προσθήκης του αργλικού διαλύματος στο διάλυμα  $HCl$  2N στις ιδιότητες των κατακρυμνισμάτων, επιλέχθηκε η ομάδα συνθηκών  $T=90^\circ C$ ,  $pH=7$ , και χρόνος γήρανσης  $t=0$ , καθώς οδηγεί άμεσα σε καθαρό νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη εξαιρετικά υψηλής ειδικής επιφάνειας, η οποία αντικατοπτρίζεται και στα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του, όπως φάνηκε από την προηγούμενη παράγραφο 7.3.

Ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 5.4, με τη διαφορά ότι στον αυτόματο τιτλοδότη έγινε ρύθμιση του ρυθμού προσθήκης στα 1, 3, 5, 7 και 10 ml/min. Πραγματοποιήθηκε επίσης ένα ακόμη πείραμα στις ίδιες συνθήκες με απότομη προσθήκη του υπέρκορου αργλικού διαλύματος στο οξύ. Η προσθήκη του αργλικού διαλύματος σε όλες τις περιπτώσεις σταμάτησε αμέσως μόλις το pH έγινε ίσο με 7. Τότε, ο πολφός μεταφέρθηκε σε συσκευή φυγοκέντρησης προκειμένου να γίνει διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση. Η στερεή φάση φυγοκεντρήθηκε πέντε φορές με απιονισμένο νερό και μία με καθαρή αιθανόλη και στη συνέχεια αφέθηκε να ξηραθεί για 2 έως 3 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Στα στερεά πραγματοποιήθηκαν όλες οι αναλύσεις που αναφέρονται στην παράγραφο 5.4. Κατά την κρυσταλλογραφική ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε βήμα σάρωσης  $1^\circ/6,4\text{min}$  έναντι του  $1,2^\circ/\text{min}$  που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα πειράματα, ώστε να επιτευχθεί καλύτερη εξομάλυνση των διαγραμμάτων από την αρχή. Όπως θα φανεί και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, η αλλαγή αυτή δεν επηρέασε τις τιμές του κρυσταλλογραφικού μεγέθους και της ενδοπλεγματικής απόστασης  $d_{020}$  που υπολογίστηκαν για το δείγμα 3BCI9070 στην προηγούμενη παράγραφο 7.3, με αποτέλεσμα οι μετρηθείσες τιμές να είναι πλήρως συγκρίσιμες. Επιπλέον, κατά τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειάς τους, πριν τη ρόφηση του αζώτου, οι βαιμίτες ξηράθηκαν υπό κενό στους  $100^\circ C$  για 20 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία χωρίς να παρατηρηθούν μετασχηματισμοί. Η αλλαγή αυτή στις συνθήκες ξήρανσης κρίθηκε απαραίτητη καθώς σε ένα από τα θερμοβαρτομετρικά διαγράμματα των στερεών φάνηκε ότι στους  $160^\circ C$  λαμβάνει χώρα το πρώτο ενδόθερμο φαινόμενο (μετασχηματισμός σε βαιμίτη καλλύτερης κρυσταλλικότητας). Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η αλλαγή αυτή προκάλεσε μια μείωση της μετρηθείσας ειδικής επιφάνειας του δείγματος 3BCI9070 κατά  $2\text{m}^2/\text{g}$  σε σχέση με αυτή που μετρήθηκε μετά από ξήρανση στους  $150^\circ C$  για 2 ώρες (βλ. παράγραφο 7.3), επομένως τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα. Ίδιες συνθήκες ξήρανσης έχουν χρησιμοποιηθεί και από άλλους ερευνητές [8].

Τα στερεά υποβλήθηκαν επίσης σε θερμική επεξεργασία και τα προϊόντα αναλύθηκαν όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.4.

Για λόγους ευκολίας τα στερεά που καταβυθίστηκαν θα παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους με τον κωδικό XBCI9070, όπου  $X=1,3,5,7,10$  και απ



(απότομα), αντιστοιχεί στο ρυθμό προσθήκης του αργιλικού, ενώ τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας με τον κωδικό XBCI9070\_calY, όπου Y η θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας. Για παράδειγμα το υλικό 7BCI9070 αντιστοιχεί σε βαιμίτη που καταβυθίστηκε για ρυθμό προσθήκης αργιλικού 7ml/min, θερμοκρασία 90°C, pH7 και t=0, ενώ το υλικό απBCI9070\_cal900 αντιστοιχεί στο προϊόν θερμικής επεξεργασίας στους 900°C του βαιμίτη που καταβυθίστηκε με απότομη προσθήκη αργιλικού διαλύματος.

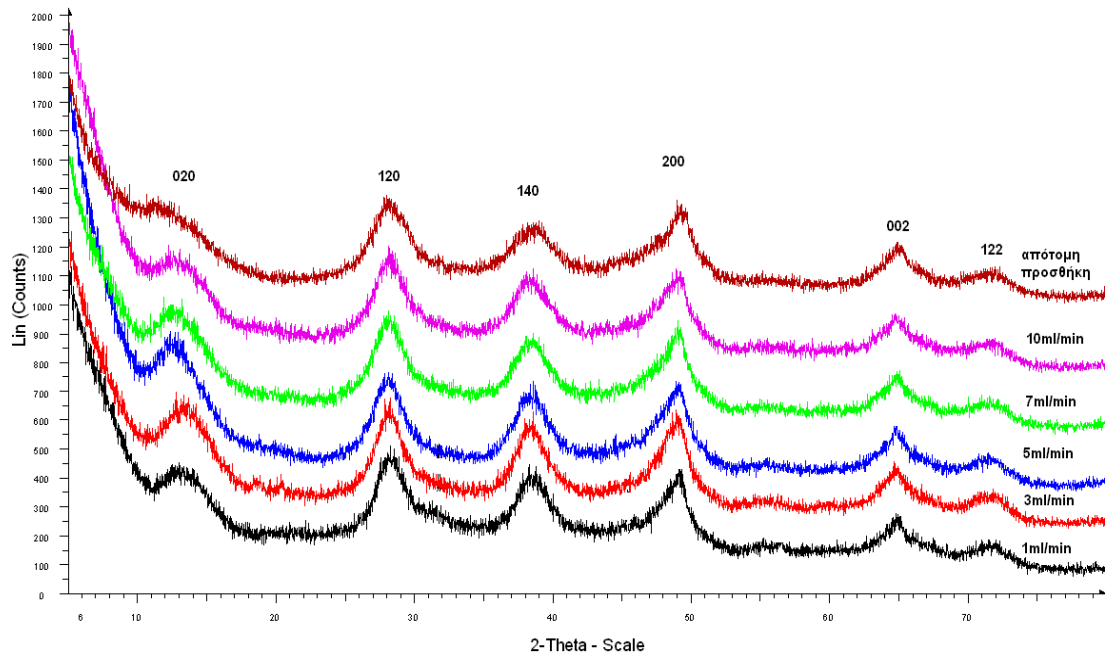
### 7.4.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

#### Κρυσταλλογραφική Ανάλυση

Στο Σχήμα 7.4.1 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των στερεών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης του αργιλικού διαλύματος στο διάλυμα HCl 2N, στους 90°C και pH7. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η μοναδική φάση που καταβυθίστηκε ανεξάρτητα από το ρυθμό προσθήκης του αργιλικού διαλύματος στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, ήταν καθαρός νανοκρυσταλλικός  $\gamma$ -AlOOH. Η εμφάνιση απότομων κορυφών κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [200] και [002], σε συνδυασμό με την ευρεία κορυφή κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], υπονοεί την ύπαρξη κρυσταλλιτών σχήματος λεπτών, επίπεδων δίσκων [14].

Στον Πίνακα 7.4.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται μια εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για τους διάφορους ρυθμούς προσθήκης, όπως αυτό υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του πίνακα, η ανάπτυξη των κρυστάλλων του βαιμίτη έγινε κυρίως προς τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις [200] και [002], όπου οι κρυσταλλίτες παρουσιάζουν το μεγαλύτερο μέγεθος.

Από τα μεγέθη των κρυσταλλιτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.1, παρατηρείται μια τάση αύξησης του μέσου μεγέθους τους με αύξηση του ρυθμού προσθήκης του ΥΑΔ στο διάλυμα HCl μέχρι τα 5ml/min ενώ περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσθήκης οδηγεί σε μείωση του μέσου κρυσταλλικού μεγέθους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [119] η γρήγορη ανάμιξη των διαλυμάτων οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό υπερκορεσμού με αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυσταλλιτών μικρότερου μεγέθους (Theory of particulate process).



**Σχήμα 7.4.1.** Κρυσταλλογραφικά διάγράμματα των στερεών που καταβροθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς ανάμειξης του ΥΑΔ με το Δ/μα HCl 2N. Στο ίδιο σχήμα φαίνονται και οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης των κρυστάλλων του βαιμίτη.

**Πίνακας 7.4.1:** Μέγεθος των κρυσταλλιτών βαιμίτη για τους διάφορους ρυθμούς προσθήκης

κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις	ρυθμός προσθήκης					απότομη προσθήκη
	1ml/min	3ml/min	5ml/min	7ml/min	10ml/min	
μέγεθος κρυσταλλιτών, (nm), από σχέση Scherrer						
020	2,764	2,815	3,085	2,720	2,700	-
120	3,970	3,933	3,766	3,757	3,783	3,171
140	3,619	3,862	3,561	3,651	3,538	3,112
200	4,519	4,476	4,610	4,864	4,285	4,321
002	5,830	5,434	6,375	6,258	5,881	4,848
122	4,858	4,139	5,573	4,794	5,604	4,567
μέσο μέγεθος (nm)	<b>4,260</b>	<b>4,110</b>	<b>4,495</b>	<b>4,341</b>	<b>4,299</b>	<b>4,004</b>
ενδοπλεγματική απόσταση $d_{020}$ (Å)	<b>6,677</b>	<b>6,682</b>	<b>7,115</b>	<b>7,173</b>	<b>7,296</b>	<b>7,406</b>

Στον Πίνακα 7.4.1 παρουσιάζεται επίσης η ενδοπλεγματική απόσταση ( $d_{020}$ ) στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], η οποία φαίνεται ότι παρουσιάζει απόκλιση από την αντίστοιχη τιμή του κρυσταλλικού βαιμίτη ( $6,1\text{\AA}$ ), και βρίσκεται πιο κοντά στην τιμή που αντιστοιχεί στον ψευδοβαιμίτη ( $6,67\text{\AA}$ )[112]. Χαρακτηριστική είναι η τιμή του  $d_{020}$  για το ρυθμό προσθήκης 1ml/min, η οποία είναι ίση με την αντίστοιχη τιμή για ψευδοβαιμίτη. Αύξηση του ρυθμού προσθήκης οδήγησε σε μεγαλύτερες τιμές ενδοπλεγματικής απόστασης κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα 020 που έφτασαν ακόμα και στην τιμή  $7,406\text{\AA}$  για την απότομη προσθήκη. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μετατόπιση του  $d_{020}$  έχει αποδοθεί από διάφορους ερευνητές είτε σε νερό εγκλωβισμένο τοπικά μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων της δομής του βαιμίτη [24, 112], είτε σε περιορισμένο αριθμό διπλοστιβάδων οκταέδρων [24], είτε ακόμα και στην παρουσία ατελειών στη δομή του βαιμίτη [112].

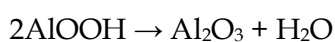
Καθώς ο ρυθμός προσθήκης του αργλικού διαλύματος αυξάνεται από 1 σε 5ml/min, αυξάνεται το πάχος των κρυσταλλιτών (κρυσταλλικό μέγεθος κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020]) και ταυτόχρονα αυξάνεται και η

ενδοπλεγματική απόσταση κατά την ίδια διεύθυνση, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη εγκλωβισμένων νερών μεταξύ των εσωτερικών επιπέδων της δομής του βαιμίτη. Για τον βαιμίτη 5BCI9070 η μεγάλη τιμή της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] μπορεί να οφείλεται, εκτός από την ύπαρξη εγκλωβισμένων νερών, και στην ύπαρξη ατελειών στη δομή του, όπως θα παρουσιαστεί στη συνέχεια από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ρόφησης – εκρόφησης αζώτου. Με αύξηση του ρυθμού προσθήκης η τιμή της ενδοπλεγματικής απόστασης  $d_{020}$  αυξήθηκε επιπλέον, και συνοδεύτηκε από μείωση του πάχους των κρυσταλλιτών (κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020]). Από τα κρυσταλλικά μεγέθη που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.1 φαίνεται ότι στα δείγματα 7BCI9070, 10BCI9070 και απBCI9070 οι κρύσταλλοί τους αναπτύσσονται περισσότερο ως προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c (διεύθυνση [002]) εις βάρος της ανάπτυξης κατά τον άξονα b, η οποία μάλιστα στην περίπτωση του τελευταίου είναι αμελητέα. Αν συμβολίσουμε με a, b και c το μέγεθος των κρυσταλλιτών κατά τις κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις ανάπτυξης του βαιμίτη [200], [020] και [002], αντίστοιχα, φαίνεται ότι ο λόγος c/b για τα δείγματα 1BCI9070, 3BCI9070 και 5BCI9070 (2.11, 1.93, 2.07, αντίστοιχα) είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο λόγο των δειγμάτων 7BCI9070 και 10BCI9070 (2.3 και 2.18, αντίστοιχα), ενώ η ίδια σχέση ισχύει και για το λόγο a/b. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται μια επιλεκτική ανάπτυξη των κρυσταλλιτών προς το επίπεδο a-c εις βάρος της ανάπτυξής τους προς τον άξονα b για τα δείγματα 7BCI9070 και 10BCI9070, γεγονός που υπονοεί την ύπαρξη μεγάλων επιφανειών κρυσταλλιτών πάνω στις οποίες διευκολύνεται η ρόφηση νερών [9]. Η μετατόπιση του  $d_{020}$  για τα δείγματα αυτά μπορεί λοιπόν να αποδοθεί στον περιορισμένο αριθμό διπλοστοιβάδων η οποία συνοδεύεται από την παρουσία ασθενώς χημικά ροφημένου νερού στην επιφάνειά τους.

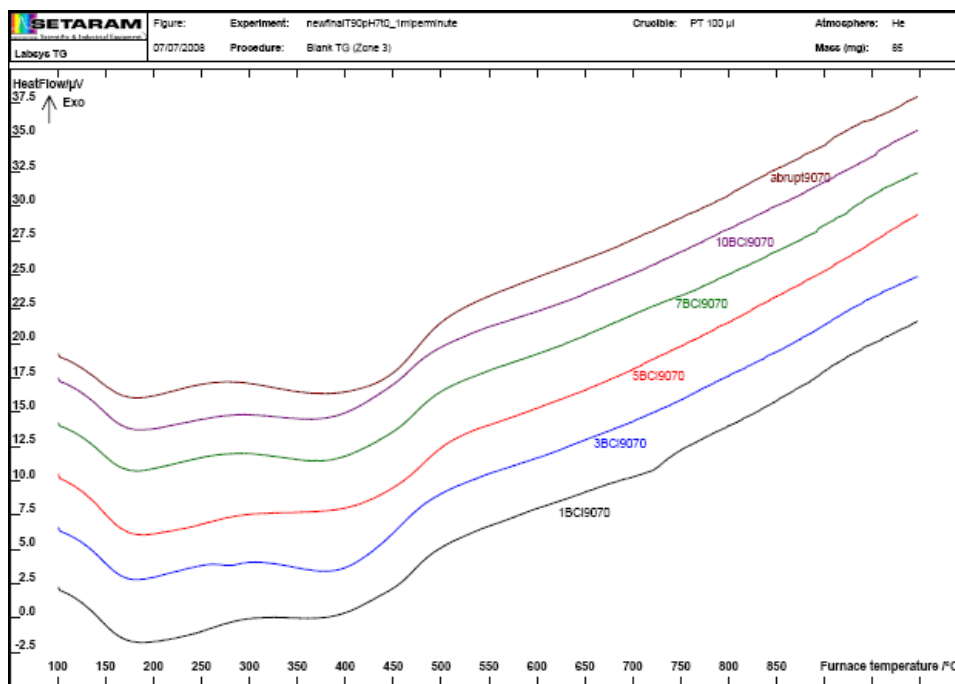
Με βάση την τιμή της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], την καλύτερη κρυσταλλικότητα φαίνεται να παρουσιάζει ο βαιμίτης 1BCI9070, με τους 3BCI9070, 5BCI9070, 7BCI9070, 10BCI9070, και απBCI9070, να ακολουθούν. Επομένως, αύξηση του ρυθμού προσθήκης οδήγησε σε μείωση της κρυσταλλικότητας των κατακρυσμνισμάτων όπως ήταν αναμενόμενο.

### **Θερμοβαρομετρική ανάλυση**

Τα διαγράμματα DTA των παραπάνω βαιμιτών, είχαν την ίδια μορφή (βλ. Σχήμα 7.4.2). Η συνολική απώλεια βάρους για όλους τους νανο-κρυσταλλικούς βαιμίτες ήταν της τάξης των 19-23% (Πίνακας 7.4.2), πολύ μεγαλύτερη δηλαδή από τη θεωρητική απώλεια μάζας του κρυσταλλικού βαιμίτη (15%), όπως αυτή υπολογίζεται από την αντίδραση



απώλεια που έχει παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές και είναι χαρακτηριστική για τέτοια δείγματα. Ο αριθμός των εγκλωβισμένων νερών που υπολογίστηκε από αυτήν την απώλεια κυμαίνεται μεταξύ 1,3 και 1,5, τιμές χαρακτηριστικές για ψεύδο-βαιμίτη [22].

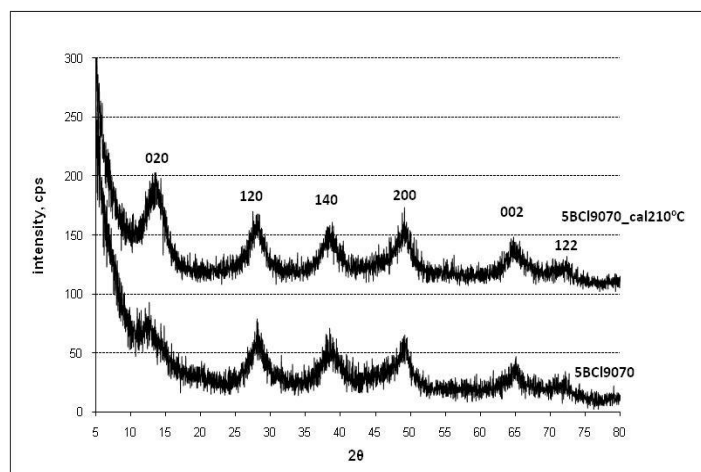


Σχήμα 7.4.2. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DTA για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης αργιλικού στους 90°C, pH7, χρόνο γήρανσης 0min

Πίνακας 7.4.2: Ποσοστιαία απώλεια μάζας και αντίστοιχος αριθμός νερών ροφημένων στους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης

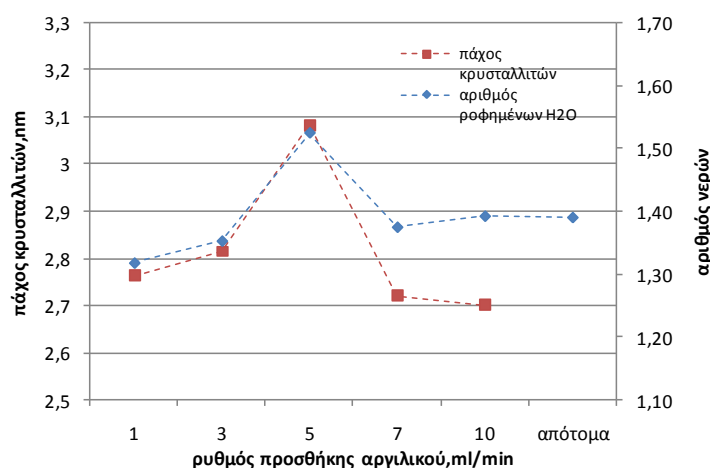
ρυθμός προσθήκης (ml/min)	μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	% απώλεια μάζας στην περιοχή I	% απώλεια μάζας στην περιοχή II	συνολική % απώλεια μάζας	αριθμός νερών	Θερμοκρασία στην Περιοχή I (°C)	Θερμοκρασία στην Περιοχή II (°C)
1	4,260	9,227	10,550	19,78	1,32	185,72	393,76
3	4,110	9,223	11,077	20,30	1,35	187,86	396,95
5	4,495	11,562	11,312	22,87	1,52	191,06	407,25
7	4,341	8,720	11,910	20,63	1,38	183,03	394,33
10	4,299	8,625	12,240	20,89	1,39	186,46	387,29
απότομη προσθήκη	4,004	7,239	13,622	20,86	1,39	164,51	398,69

Όπως προαναφέρθηκε, η απώλεια μάζας στους ψεύδο-βαιμίτες για θερμοκρασίες μέχρι 200°C αποδίδεται στην απομάκρυνση μέρους των φυσικώς και χημικώς ροφημένων νερών, με αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε βαιμίτη με λιγότερα εγκλωβισμένα νερά, δηλαδή βαιμίτη καλλύτερης κρυσταλλικότητας. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώνεται από το ακόλουθο Σχήμα 7.4.3, όπου παρουσιάζεται το κρυσταλλογραφικό διάγραμμα του βαιμίτη 5BCI9070 και του προϊόντος της θερμικής του επεξεργασίας στους 210°C. Στο σχήμα αυτό φαίνεται καθαρά ότι η απώλεια μάζας στη χαμηλή θερμοκρασία οφείλεται στην απώλεια εγκλωβισμένων νερών στο νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη και την ταυτόχρονη ανάπτυξη καλλύτερης κρυσταλλικότητας. Εντονότερη είναι η αύξηση της έντασης της κορυφής 020, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση του εγκλωβισμένου νερού κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020].



**Σχήμα 7.4.3.** Κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των δειγμάτων 5BCI9070 και 5BCI9070\_cal210, όπου φαίνεται η αύξηση της κρυσταλλικότητάς του τελευταίου σε σχέση με το πρόδρομο βαιμίτη

Συγκρίνοντας τον αριθμό των περιεχόμενων στους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες νερών και του πάχους των κρυσταλλιτών τους που παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.4 προκύπτει ότι για ρυθμούς προσθήκης αργλικού διαλύματος μέχρι 5ml/min, αύξηση του πάχους των κρυσταλλιτών συνοδεύεται από αύξηση του αριθμού των ροφημένων νερών, γεγονός που υπονοεί ότι μεγαλύτερο μέρος των νερών αυτών βρίσκεται εγκλωβισμένο κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020]. Για τους μεγαλύτερους ρυθμούς προσθήκης 7ml/min, 10ml/min και απότομη προσθήκη, παρόλο που το πάχος των κρυσταλλιτών μειώνεται σε τιμές ελαφρά μικρότερες σε σχέση με αυτές των βαιμιτών που παρασκευάστηκαν σε μικρότερες ταχύτητες ανάμειξης (1-3ml/min), εντούτοις φαίνεται να περιέχουν περισσότερα νερά από αυτούς. Ενισχύεται επομένως η υπόθεση ότι στους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες 7BCI9070, 10BCI9070 και απBCI9070, για τους οποίους οι κρυσταλλίτες έχουν αναπτύχθει προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [002] εις βάρος της ανάπτυξης προς τη διεύθυνση [020], το μεγαλύτερο μέρος των νερών βρίσκεται στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών (κρυσταλλογραφικό επίπεδο a-c).



**Σχήμα 7.4.4.** Μεταβολή πάχους κρυσταλλιτών και αριθμού περιεχόμενων νερών για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης

Η προηγούμενη θεωρητική ανάλυση της θέσης των νερών στους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες της παρούσας εργασίας ενισχύεται και από την ποσοστιαία απώλεια μάζας

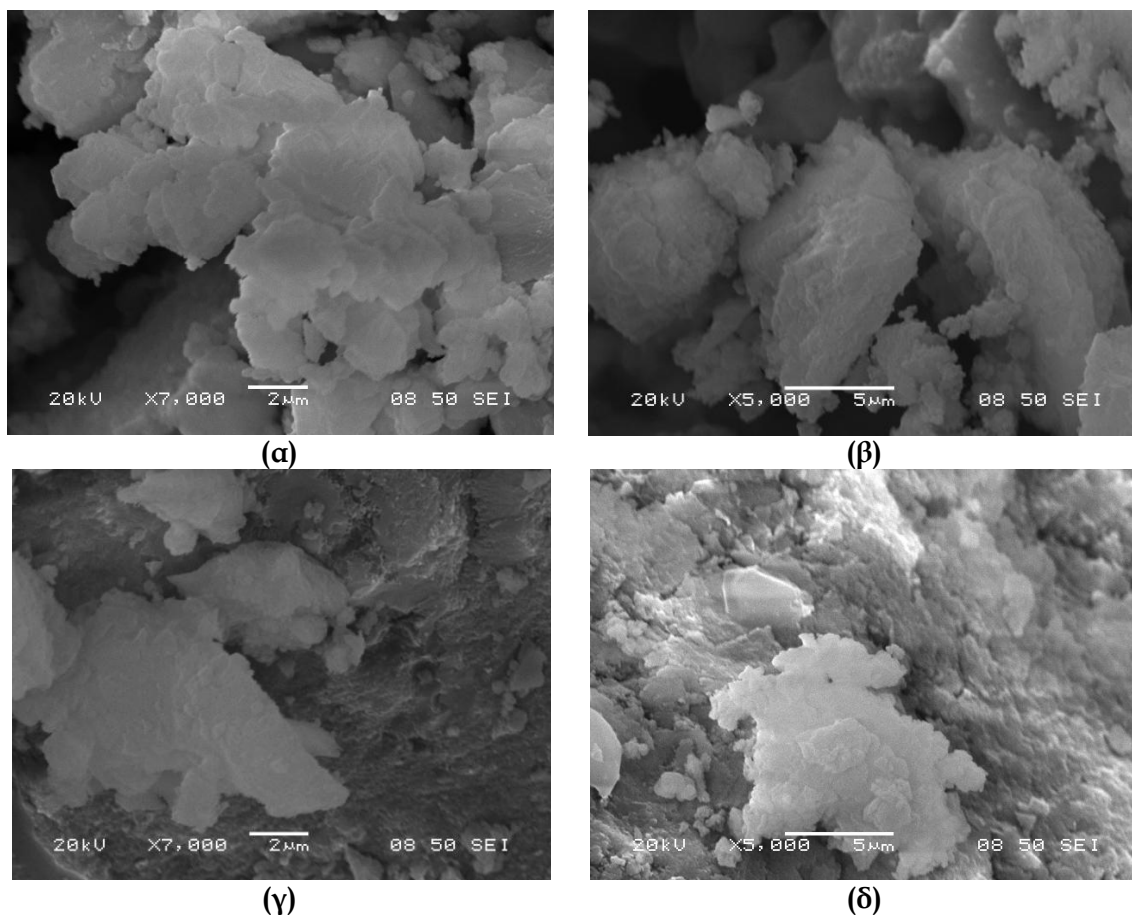
στην Περιοχή I (απομάκρυνση φυσικώς/χημικώς ροφημένων νερών), η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.4.2. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού στην Περιοχή I για ρυθμούς από 1 έως 5ml/min, μπορεί να αποδοθεί στη δυσκολία απομάκρυνσης των εγκλωβισμένων μεταξύ των διπλοστοιβάδων νερών (όσο περισσότερα εγκλωβισμένα νερά τόσο δυσκολότερη η απομάκρυνσή τους). Με περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσθήκης, η αντίστοιχη θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλότερη, καθώς, όπως αποδείχθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, τα περισσότερα νερά βρίσκονται στην επιφάνεια των κρυσταλλινών και είναι ασθενώς δεσμευμένα σε αυτή.

Από τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, φαίνεται ότι ο αριθμός των εγκλωβισμένων νερών και κατ' επέκταση η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων, επηρεάζεται ισχυρά από την ταχύτητα της αντίδρασης καταβύθισης. Γενικά, φαίνεται ότι η αύξηση του ρυθμού προσθήκης του αργιλικού διαλύματος στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέως μέχρι τα 5ml/min, προκάλεσε αύξηση της ενδοπλεγματικής απόστασης κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] λόγω αύξησης του αριθμού εγκλωβισμένων νερών. Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσθήκης οδήγησε στη δημιουργία λεπτότερων κρυστάλλων, οι οποίοι περιέχουν στην επιφάνειά τους ασθενώς δεσμευμένα νερά, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις συνθήκες αυτές αλλάζει ο μηχανισμός ανάπτυξης των κρυστάλλων.

#### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης**

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.5 παρουσιάζονται εικόνες της επιφάνειας επιλεγμένων δειγμάτων οι οποίες ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στα δείγματα αυτά έγινε επιγραφίτωση πριν την εφαρμογή της δέσμης, προκειμένου να γίνει λήψη καθαρότερων εικόνων.

Από τις εικόνες αυτές φαίνεται ότι για όλους τους ρυθμούς προσθήκης που μελετήθηκαν, σχηματίστηκαν συσσωματώματα πλακιδίων με τάση σχηματισμού λεπτομερέστερων κόκκων καθώς αυξάνεται η ταχύτητα προσθήκης. Στους χαμηλότερους ρυθμούς προσθήκης αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των πλακιδίων στο διάλυμα γεγονός που ευνοεί τη συσσωμάτωσή τους.

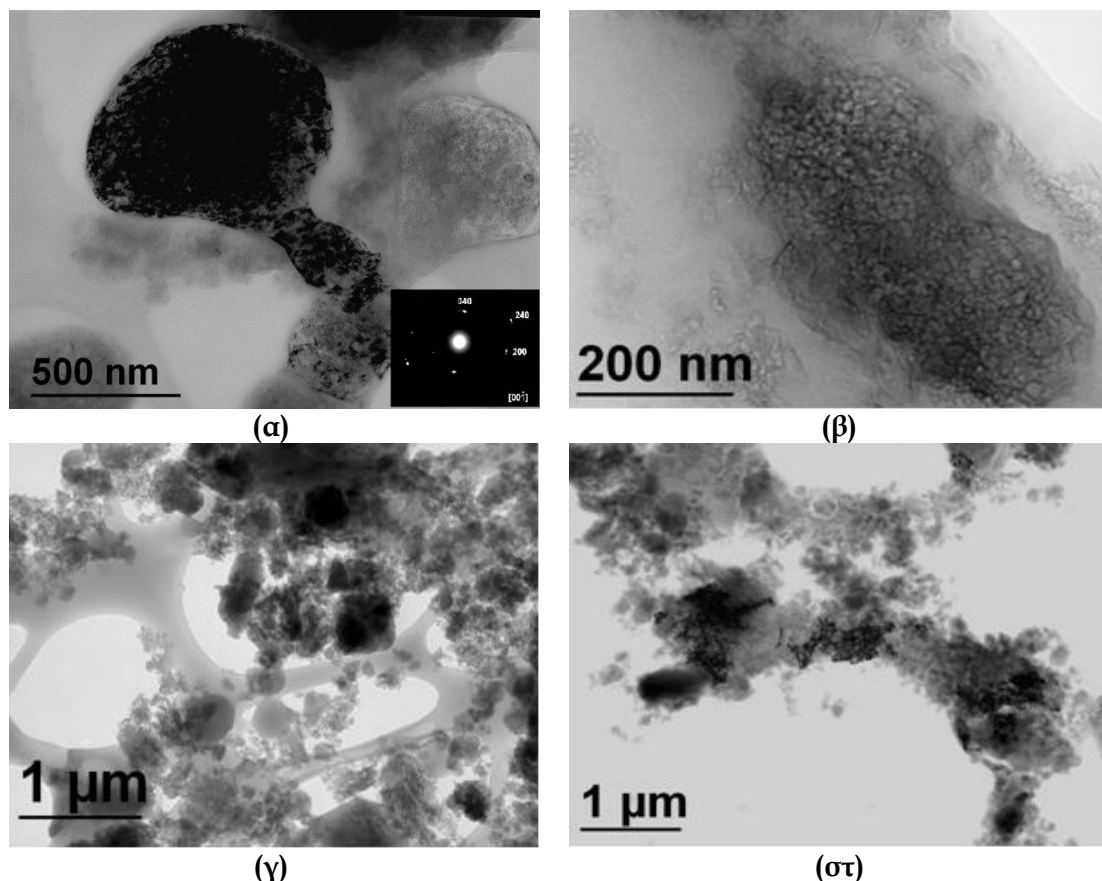


**Σχήμα 7.4.5.** Μορφολογία των σωματιδίων των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 1BCl9070, (β) 5BCl9070, (γ) 10BCl9070 και (δ) apBCl9070

#### **Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)**

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.6 παρουσιάζονται εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για επιλεγμένα δείγματα βαιμιτών. Από τις εικόνες αυτές φαίνεται ότι οι βαιμίτες που καταβυθίστηκαν με τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία αποτελούνται από άμορφο και νάνο-κρυσταλλικό υλικό, σε συσσωματώματα διαφόρων μεγεθών και ακανόνιστου σχήματος.

Στα Σχήμα 7.4.6 (α) παρουσιάζεται η απεικόνιση TEM φωτεινού πεδίου του δείγματος 1BCl9070 καθώς και η περίθλαση ηλεκτρονίων στην επιλεγμένη περιοχή. Στην εικόνα αυτή φαίνεται ένα χαλαρό συσσωμάτωμα εξαιρετικά μεγάλου αριθμού νανοσωματιδίων βαιμίτη. Η εικόνα αυτή ενισχύεται από το διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων που αντιστοιχεί στην ίδια περιοχή, από όπου φαίνεται ότι ο συγκεκριμένος βαιμίτης αποτελείται από μονοκρυσταλλους (απεικόνιση έντονων κουκίδων).



**Σχήμα 7.4.6.** Επιλεγμένες εικόνες TEM των δειγμάτων βαιμίτη (α) 1BCl9070, (β) 5BCl9070, (γ) 7BCl9070 και (δ) 10BCl9070. Στην εικόνα (γ) φαίνεται επίσης το κυψελωτό υπόστρωμα C πάνω στο οποίο αποτέθηκαν τα δείγματα

Από την απεικόνιση TEM φωτεινού πεδίου του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 5BCl9070 (Σχήμα 7.4.6 (β)) φαίνεται η σαφώς πιο έντονη άμορφη «δομή» του σε σχέση με τον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη 1BCl9070, όπως άλλωστε φάνηκε και από την ανάλυση των αντίστοιχων κρυσταλλογραφικών διαγραμμάτων, καθώς και η παράλληλη ύπαρξη συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων.

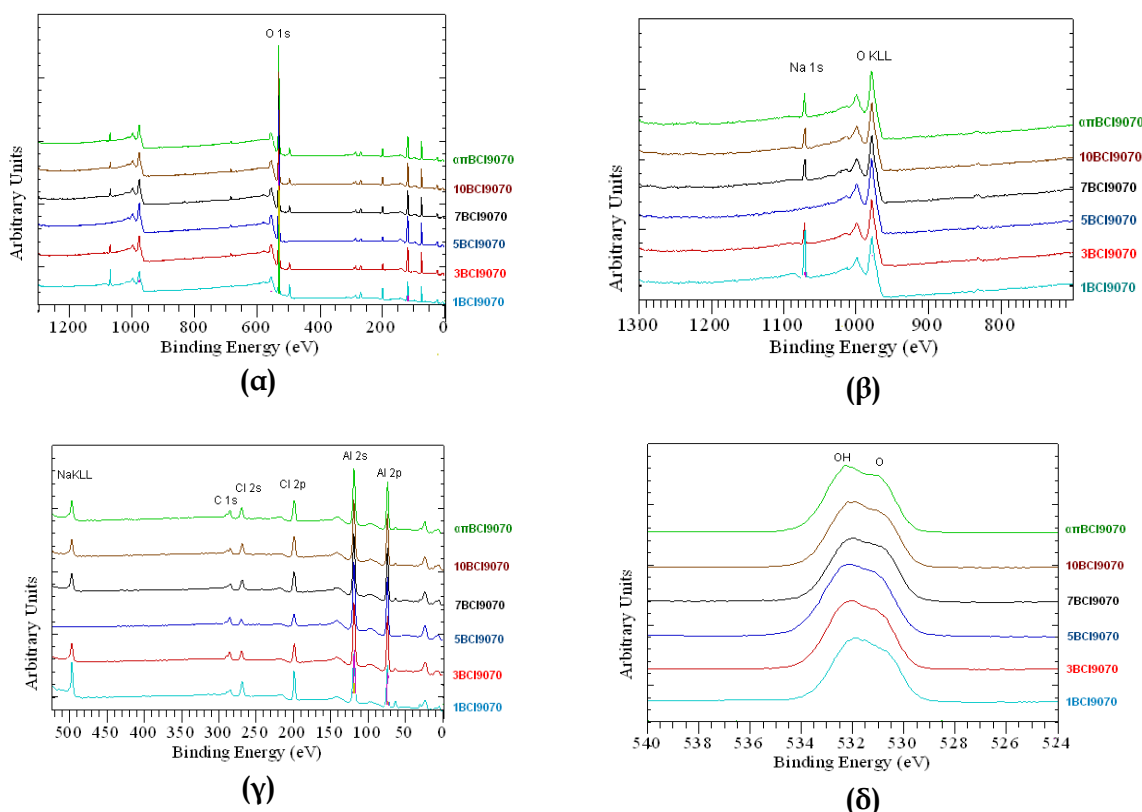
Τα σχήματα 7.4.6 (γ) και (δ) παρουσιάζουν τις εικόνες TEM φωτεινού πεδίου των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 7BCl9070 και 10BCl9070, αντίστοιχα, τα οποία επίσης φαίνεται να αποτελούνται από μια άμορφη «νεφελώδη» φάση η οποία περιέχει διάσπαρτους κρυστάλλους.

Από τις εικόνες αυτές επιβεβαιώνεται λοιπόν και το εξαιρετικά μικρό κρυσταλλικό μέγεθος (της τάξης μερικών νάνο-μέτρων) των δειγμάτων βαιμίτη της παρούσας πειραματικής σειράς που υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer καθώς επίσης και της ύπαρξης άμορφης και κρυσταλλικής φάσης.

#### **Ανάλυση XPS**

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS τα οποία παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την επιφάνεια των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία.





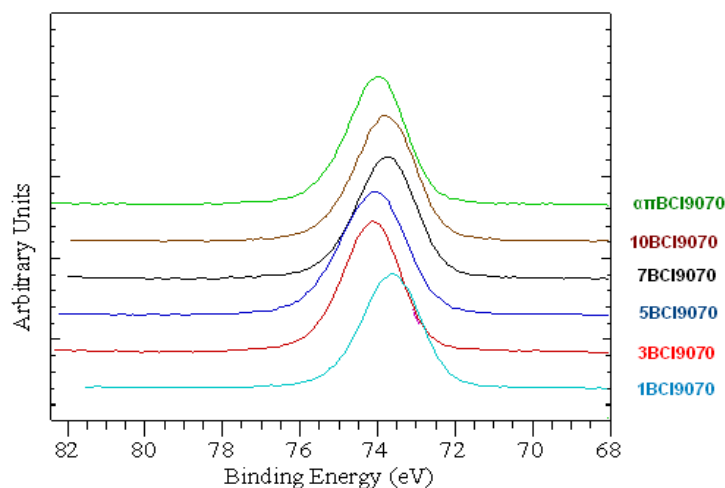
**Σχήμα 7.4.7.** Φάσματα ανάλυσης επιφάνειας με τη μέθοδο XPS, α) όλο το φάσμα (survey), β) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του Na και της κορυφής Auger O KLL, γ) εστίαση στην ενέργεια δεσμού εμφάνισης του C, Cl, και Al, και δ) φάσματα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή στοιβάδα 1s του O.

Στο Σχήμα 7.4.7 παρουσιάζεται το XPS φάσμα σάρωσης (survey) σε όλη την περιοχή ενέργειας δέσμευσης (α), εστιάσεις στην περιοχή υψηλής (β) και χαμηλής (γ) ενέργειας δέσμευσης όπως επίσης και τα φάσματα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ηλεκτρονιακή υποστοιβάδα 1s των O. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά, η επιφάνεια όλων των βαιμιτών περιέχει μικρές ποσότητες Na και Cl, οι οποίες πιθανώς οφείλονται στον εγκλωβισμό ή τη φυσική ρόφηση των ατόμων αυτών στα δείγματα βαιμίτη. Χαρακτηριστική είναι η απουσία Na από τον βαιμίτη 5BCl9070. Η εμφάνιση C μπορεί να αποδοθεί στην πλαστική συσκευασία αποθήκευσης των AlOOH.

Κάνοντας εστίαση στην περιοχή του φάσματος της ενέργειας δεσμού όπου εμφανίζεται το O (Σχήμα 7.4.7δ), παρατηρείται μια διπλή κορυφή με την αριστερή να αντιστοιχεί σε OH και τη δεξιά σε O. Σε όλα τα δείγματα βαιμιτών που εμφανίζονται στο σχήμα αυτό, φαίνεται μια υπεροχή των ατόμων OH στην επιφάνειά τους σε σχέση με τα O. Η υπεροχή αυτή έχει καταγραφεί και σε άλλη μελέτη [124] και είναι χαρακτηριστική για ψεύδο-βαιμίτη, σε αντίθεση με τον κρυσταλλικό βαιμίτη όπου παρουσιάζεται υπεροχή των O. Μάλιστα, η αύξηση του ρυθμού προσθήκης οδήγησε σε μια μικρή υπεροχή των υδροξυλίων, όπως παρουσιάζεται στο ίδιο σχήμα, καθώς και μια ελαφριά μετατόπιση προς υψηλότερες ενέργειες που αντιστοιχούν σε H<sub>2</sub>O (περίπου 533eV) [124]. Ενισχύονται επομένως τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων νανοκρυσταλλικού βαιμίτη της παρούσας πειραματικής σειράς, σύμφωνα με τα οποία για ρυθμούς ανάμειξης 7ml/min, 10ml/min και απότομη ανάμειξη, οι κρυσταλλίτες περιέχουν περισσότερο δεσμευμένο νερό στην επιφάνειά τους σε σχέση

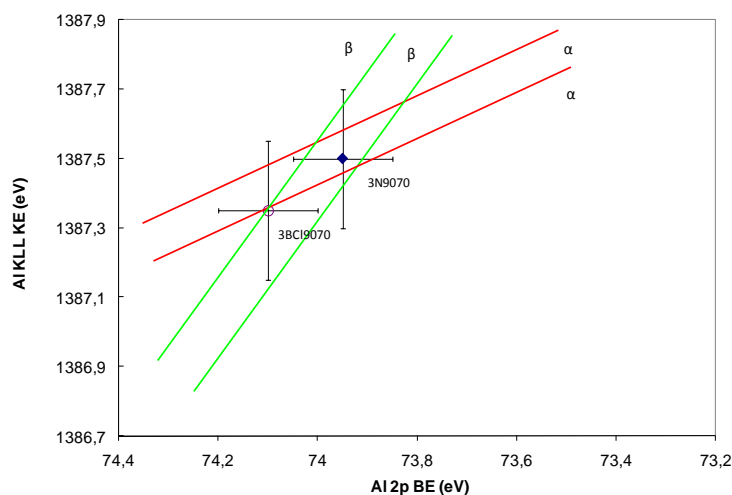
με τους νανοκρυσταλλικούς βαιμίτες που καταβυθίστηκαν υπό συνθήκες χαμηλότερου ρυθμού ανάμειξης.

Στο Σχήμα 7.4.8 παρουσιάζεται το φάσμα υψηλής ενεργειακής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από την ενεργειακή υποστοιβάδα 2p του Al. Από το Σχήμα αυτό φαίνεται ότι τη χαμηλότερη ενέργεια δεσμού παρουσιάζει το δείγμα 1BCI9070, γεγονός που σημαίνει ότι το δείγμα αυτό παρουσιάζει καλύτερη αγωγιμότητα και επομένως καλύτερη κρυστάλλωση σε σχέση με τα υπόλοιπα, όπως άλλωστε φάνηκε και από την κρυσταλλογραφική ανάλυση των δειγμάτων (Πίνακας 7.4.1) και τις εικόνες SEM (Σχήμα 7.4.5).



**Σχήμα 7.4.8.** Περιοχή του φάσματος της ενέργειας δεσμού όπου εμφανίζεται το Al

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.9 παρουσιάζεται το διάγραμμα των παραμέτρων Auger [197] για τα δείγματα 3BCI9070 και 3N9070. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.3 το δείγμα 3N9070 παρουσιάζει καλύτερη κρυσταλλικότητα και λιγότερα εγκλωβισμένα νερά σε σχέση με το 3BCI9070, συμπεράσματα που ενισχύονται από το παρακάτω διάγραμμα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 7.1, οι κόκκινες γραμμές στο διάγραμμα του Σχήματός 7.4.9 αντιστοιχούν στην παράμετρο α (παραμέτρος τελικής κατάστασης) ενώ οι πράσινες στην παράμετρο β (παραμέτρος αρχικής κατάστασης). Πράγματι, όπως φαίνεται από το ακόλουθο σχήμα, το δείγμα 3N9070 παρουσιάζει μεγαλύτερη παράμετρο α, ως αποτέλεσμα καλύτερης κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, το ίδιο δείγμα παρουσιάζει μικρότερη παράμετρο β, η οποία αντιστοιχεί σε λιγότερο θετικό δυναμικό Madelung, και επομένως περιέχει μικρότερο αριθμό νερών σε σχέση με το 3BCI9070 (βλ. ανάλυση στην παράγραφο 7.1.3 *Ανάλυση XPS*).



Σχήμα 7.4.9. Διάγραμμα παραμέτρων Auger για τα δείγματα 3N9070 και 3BCI9070

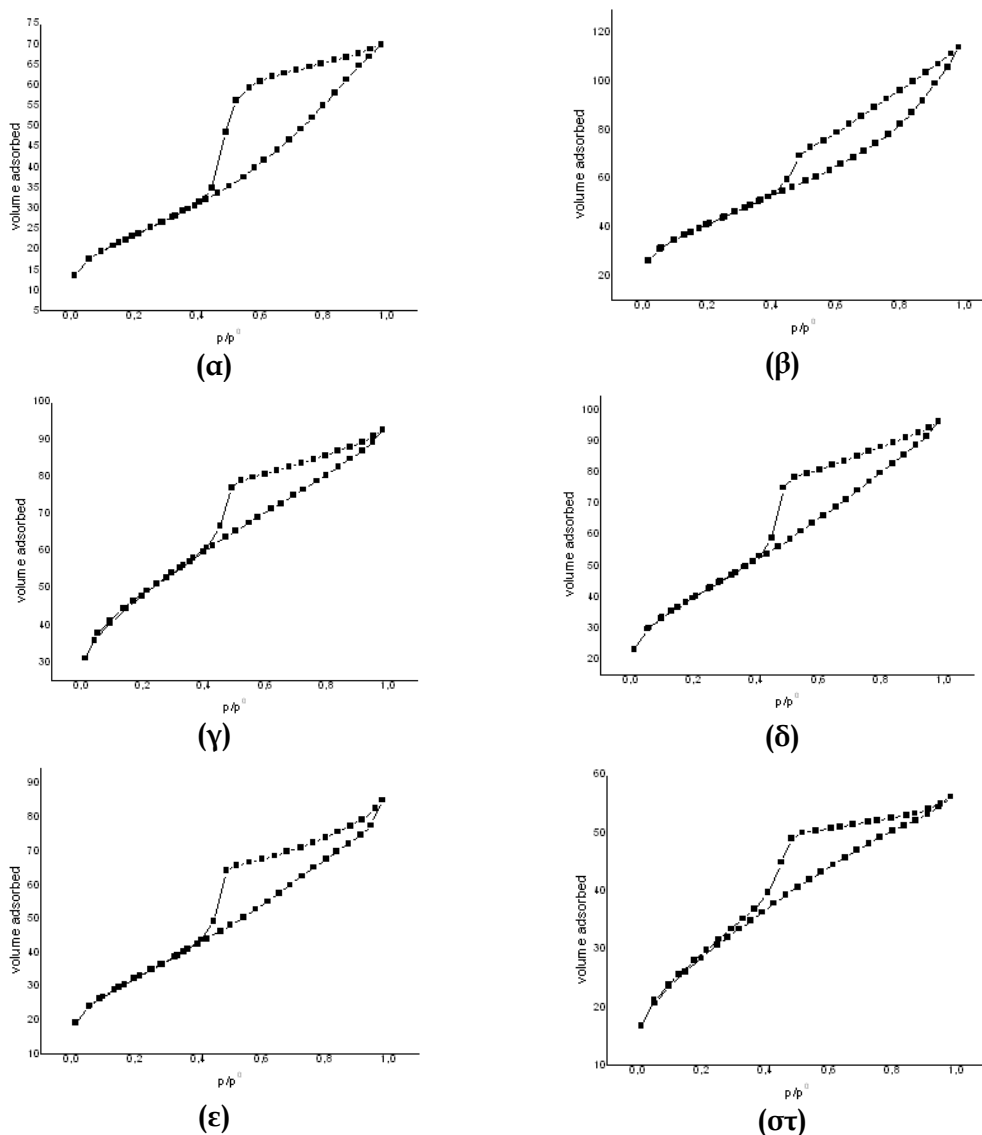
### Ρόφιση-Εκρόφιση N<sub>2</sub>

Στον Πίνακα 7.4.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και όγκος των πόρων, καθώς και οι τύποι των ισοθέμων ρόφισης και βρόχων υστέρησης για τους βαιμίτες που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία.

**Πίνακας 7.4.3:** Χαρακτηριστικά των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης

χαρακτηριστικά	νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες					
	1BCI9070	3BCI9070	5BCI9070	7BCI9070	10BCI9070	απBCI9070
φάση που καταβυθίστηκε	γ-AlOOH	γ-AlOOH	γ-AlOOH	γ-AlOOH	γ-AlOOH	γ-AlOOH
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	85,25	148,10	170,87	144,52	118,31	104,25
μέγεθος πόρων (nm)	5,068	4,755	3,347	4,118	4,445	3,333
όγκος πόρων (cc/g)	0,10802	0,17605	0,14298	0,1488	0,13146	0,08686
ισόθερμη ρόφισης	Τύπου IV	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II
βρόχος υστέρησης	Τύπου H2 + H3	Τύπου H3	Τύπου H3 + H2	Τύπου H3 + H2	Τύπου H3 + H2	Τύπου H3 + H2

Στο Σχήμα 7.4.10 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφισης - εκρόφισης αζώτου για όλα τα δείγματα νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών της παρούσας σειράς πειραμάτων. Για όλα τα δείγματα, εκτός του 1BCI9070 οι καμπύλες ρόφισης ήταν ψεύδο-Τύπου II καθώς κατά την εκρόφιση παρουσιάστηκε βρόχος υστέρησης. Ο βρόχος αυτός αντιστοιχεί σε μείκτο Τύπο H3 και H2. Ο βρόχος υστέρησης Τύπου H3 οφείλεται σε συσσωματώματα σωματιδίων σχήματος πλακιδίων, όπως άλλωστε φάνηκε για τα αντίστοιχα δείγματα από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης 7.4.5. Η διαπλάτυνση του βρόχου αυτού (Τύπος H2), η οποία δεν παρουσιάστηκε για το δείγμα 3BCI9070, υπονοεί και την ύπαρξη δικτύου πόρων και μάλιστα πόρων σχήματος μελανοδοχείου [98]. Αντίθετα η ισόθερμη ρόφισης του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 1BCI9070 αντιστοιχεί σε Τύπο IV, η οποία είναι χαρακτηριστική για καταλύτες που παρουσιάζουν μεσοπορώδες. Ο βρόχος υστέρησης για το δείγμα αυτό ήταν επίσης μικτού Τύπου H2 & H3, με τη μεγαλύτερη διαπλάτυνση να οφείλεται σε καλύτερα δομημένο δίκτυο, ενώ η ύπαρξη συσσωματωμάτων σωματιδίων σχήματος πλακιδίων φάνηκε επίσης από το Σχήμα 7.4.5.

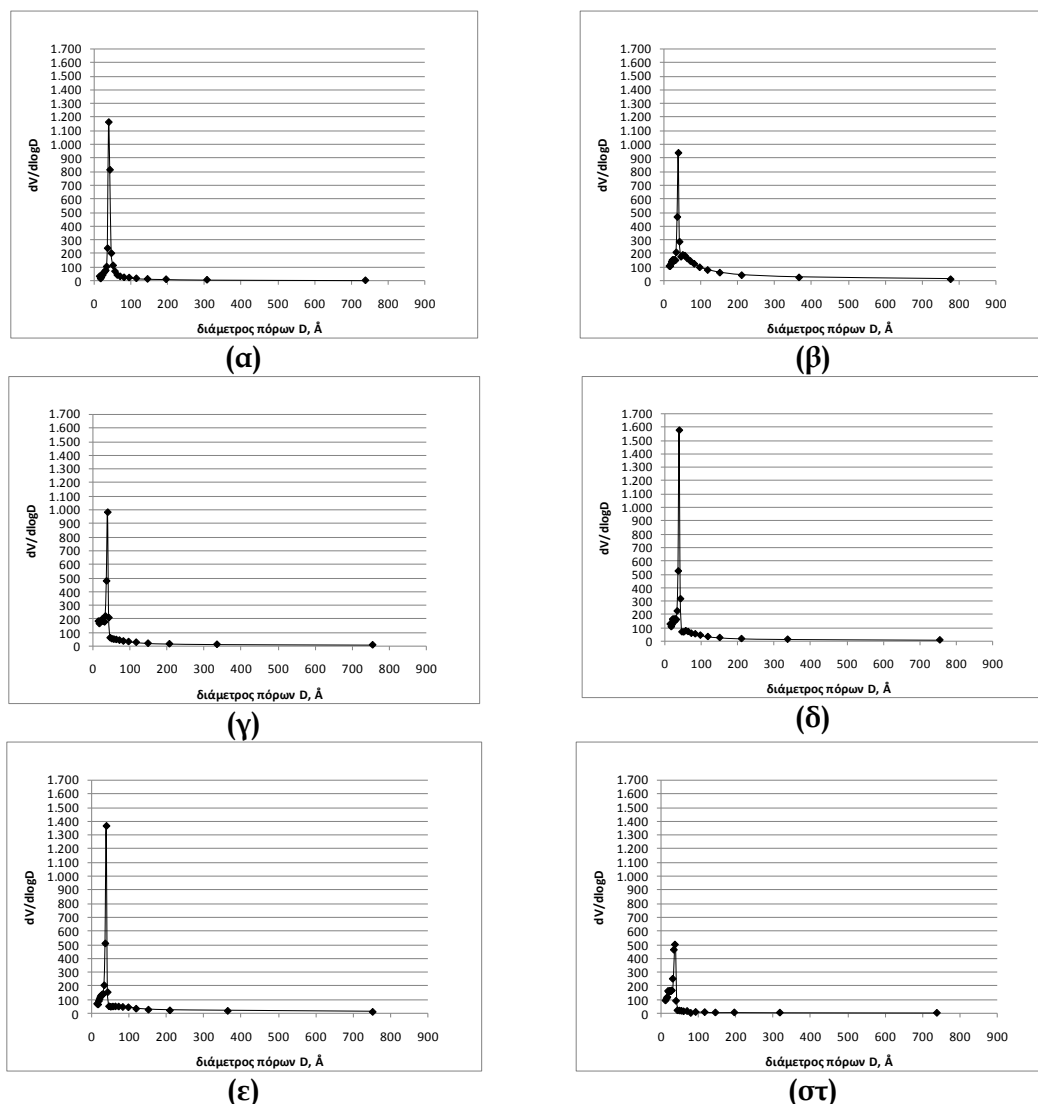


**Σχήμα 7.4.10.** Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τους βαιμίτες (α)1BCI9070, (β) 3BCI9070,(γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070,(ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070

Στο Σχήμα 7.4.10, φαίνεται επίσης ότι για τους βαιμίτες 5BCI9070 και απBCI9070, η ισόθερμη ρόφησης στρέφει τα κοίλα προς τον άξονα των μερικών πιέσεων για μεγάλο εύρος τιμών  $p/p^0$ , μοιάζει δηλαδή και με ισόθερμη Τύπου I, γεγονός που υπονοεί την ύπαρξη μικροπορώδους ή ατελειών στην κρυσταλλική δομή. Η γενική εικόνα πάντως είναι ότι οι ισόθερμες αυτές είναι ένας σύνθετος Τύπος I και II, με τον Τύπο II να υπερτερεί. Τέτοιου είδους σύνθετες ισόθερμες έχουν επίσης παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία [99] για νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες που παρουσιάζουν και μικροπορώδες.

Στο Σχήμα 7.4.11 παρουσιάζεται η κατανομή των πόρων των προηγούμενων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών. Όπως φαίνεται, όλα τα δείγματα παρουσίασαν στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες (μέγεθος πόρων μεταξύ 20 και 200Å), χωρίς την ενσωμάτωση μακρο-πόρων (πόρων μεγαλύτερων από 200Å). Στην περίπτωση βέβαια του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BCI9070 (Σχήμα 7.4.10(β)), φαίνεται να υπάρχουν πόροι με διάμετρο στα άνω όρια της περιοχής του μέσο-πορώδους, δηλαδή πόροι διαμέτρου 100-200Å. Είναι επίσης χαρακτηριστική η κατανομή του πορώδους για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες 5BCI9070, και απBCI9070 (Σχήμα 7.4.10(γ))

και(στ)), και σε μικρότερο βαθμό των 7BCI9070 και 10BCI9070 (Σχήμα 7.4.10 (δ) και (ε), αντίστοιχα) η οποία εμφανίζεται σε υλικά που περιέχουν αρκετούς μικρο-πόρους (<20Å), όπως άλλωστε φάνηκε και από τις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης αζώτου.



Σχήμα 7.4.11. Κατανομή πόρων για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α) 1BCI9070, (β) 3BCI9070, (γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070, (ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070

Οι ειδικές επιφάνειες των δειγμάτων κυμάνθηκαν από 85 μέχρι 170m<sup>2</sup>/g, τιμές αρκετά υψηλές και χαρακτηριστικές για νάνο-βαιμίτες, η μεγάλη ειδική επιφάνεια των οποίων οφείλεται στα κενά (πόρους) που δημιουργούνται από τη συσσωμάτωση λεπτομερών σωματιδίων κατάλληλου μεγέθους [24].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [95] η ειδική επιφάνεια είναι ανάλογη του λόγου V/d, όπου V ο όγκος των πόρων και d το μέγεθός τους. Στον ακόλουθο Πίνακα 7.4.4 παρουσιάζονται οι τιμές V και d για όλα τα δείγματα καθώς και ο αντίστοιχος λόγος V/d. Σύμφωνα με το λόγο V/d που φαίνεται στον πίνακα αυτό, τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια θα πρέπει να παρουσιάζει το δείγμα 5BCI9070 με τα 3BCI9070, 7BCI9070, 10BCI9070, απBCI9070 και 1BCI9070 να ακολουθούν. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συνάφεια με τις τιμές ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.3.

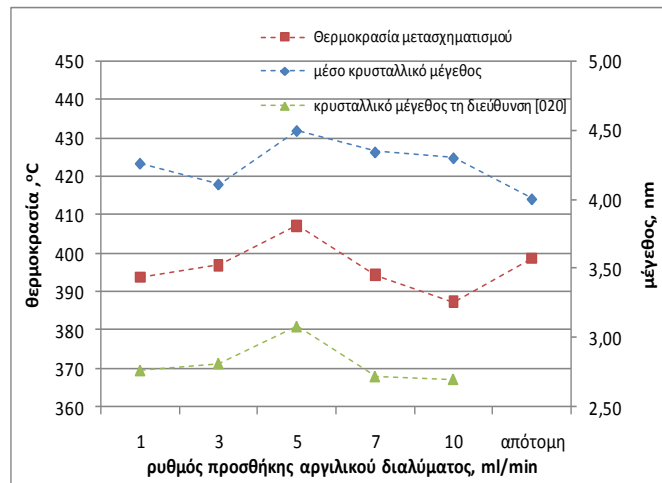
**Πίνακας 7.4.4.** Μέγεθος και όγκος πόρων για τα δείγματα νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών

Κωδικός δείγματος	Μέγεθος πόρων d (nm)	Όγκος πόρων V (cc/g)	V/d
1BCI9070	5,068	0,1082	0,021
3BCI9070	4,755	0,17605	0,037
5BCI9070	3,347	0,14298	0,043
7BCI9070	4,118	0,1488	0,036
10BCI9070	4,445	0,13146	0,030
απBCI9070	3,333	0,08686	0,026

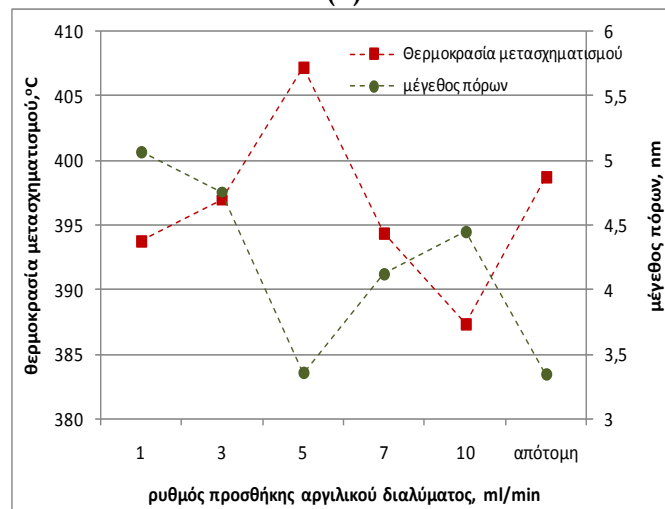
Στο σημείο αυτό, και αφού ολοκληρώθηκε ο χαρακτηρισμός των στερεών, μπορεί να εξηγηθεί η διαφορά στη θερμοκρασία μετασχηματισμού των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών της παρούσας πειραματικής σειράς, παρ'όλη την ελάχιστη διαφορά στο μέσο κρυσταλλικό τους μέγεθος.

Από το ακόλουθο Σχήμα 7.4.11, φαίνεται ότι η θερμοκρασία μετασχηματισμού των δειγμάτων σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εξαρτάται περισσότερο από την ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], και κατ'έπекταση από τη θέση των νερών στους κρυστάλλους, παρά από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, φαίνεται ότι η ίδια θερμοκρασία εξαρτάται αντιστρόφως από το μέγεθος των πόρων, με μείωση του μεγέθους των πόρων των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών να οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού τους σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς μικρό μέγεθος πόρων δυσκολεύει την απομάκρυνση του χημικά ροφημένου νερού καθυστερώντας τον τοποτακτικό μετασχηματισμό [8].

Έτσι, για τους νάνοκρυσταλλικούς βαιμίτες 1BCI9070 και 3BCI9070, η ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία μετασχηματισμού του τελευταίου σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μπορεί να εξηγηθεί από τον ελαφρά μεγαλύτερο αριθμό ροφημένων νερών στον νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη 3BCI9070 (βλ. Πίνακα 7.4.2). Από τον ίδιο πίνακα αλλά και από το Σχήμα 7.4.4, φαίνεται ότι ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης 5BCI9070 περιέχει το μεγαλύτερο αριθμό ροφημένων νερών στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020], ενώ συγχρόνως παρουσίασε εξαιρετική μείωση στο μέσο μέγεθος πόρων του, το οποίο αντιστοιχεί σε μεγάλο εσωτερικό πορώδες ή μικρο-πορώδες, όπου το νερό είναι χημικώς δεσμευμένο. Επομένως η υψηλή θερμοκρασία μετασχηματισμού του πιθανώς να οφείλεται και στη δυσκολία απομάκρυνσης των χημικά ροφημένων νερών, η οποία εμποδίζεται από τον μικρό όγκο των πόρων αυτών. Οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες 7BCI9070 και 10BCI9070 όπως φάνηκε από τη μέχρι τώρα μελέτη, περιέχουν πολλά νερά στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών τους, τα οποία όμως είναι ασθενώς δεσμευμένα, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται ευκολότερα. Η πολύ μικρότερη θερμοκρασία μετασχηματισμού του βαιμίτη 10BCI9070 σε σχέση με τον 7BCI9070 παρ'όλο που περιέχουν την ίδια ποσότητα εγκλωβισμένου νερού, μπορεί να εξηγηθεί από το μέγεθος των πόρων τους, με το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων του βαιμίτη 10BCI9070 να ευνοεί το μετασχηματισμό σε η/γ- φάση σε χαμηλότερη θερμοκρασία και την ύπαρξη μικρο-πορώδους στον 7BCI9070 να αποτελεί εμπόδιο για το μετασχηματισμό σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η απομάκρυνση επομένως των χημικά δεσμευμένων νερών από τον βαιμίτη 7BCI9070 είναι πιο δύσκολη σε σχέση με τα περιεχόμενα νερά στον βαιμίτη 10BCI9070, με αποτέλεσμα ο μετασχηματισμός του σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> να πραγματοποιείται δυσκολότερα. Τέλος, ο μετασχηματισμός του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη απBCI9070 πραγματοποιήθηκε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα 7BCI9070 και 10BCI9070 (Πίνακας 7.4.2) παρ'όλο που περιέχει τον ίδιο αριθμό νερών. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετασχηματισμού μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μικροπόρων και επομένως στη δυσκολία απομάκρυνσης των χημικά ροφημένων νερών.



(α)



(β)

**Σχήμα 7.4.12.** Επίδραση του (α) κρυσταλλικού μεγέθους και (β) των πόρων των βαιμιτών που προέκυψαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης στην θερμοκρασία μετασχηματισμού τους σε  $\gamma/\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Θερμική επεξεργασία

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.4.5 παρουσιάζονται τα προϊόντα θερμικής κατεργασίας 400-1100°C όλων των βαιμιτών που καταβυθίστηκαν με την παρούσα πειραματική διαδικασία.

**Πίνακας 7.4.5.** Χαρακτηριστικά των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης

Ρυθμός προσθήκης	Θερμική επεξεργασία (°C)				
	390	400	650	900	1100
<b>1ml/min</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α/γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	183,75	-	162,98	117,08	46,90
μέγεθος πόρων (nm)	5,0783	-	6,7933	9,2337	18,0439
όγκος πόρων (cc/g)	0,23329	-	0,27679	0,27027	0,21156
ισόθερμη ρόφησης	Τύπου IV	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	Τύπου H1 + H2	-	Τύπου H1 + H2	Τύπου H1	Τύπου H1
<b>3ml/min</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α/γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	-	241,20	191,39	125,92	47,14
μέγεθος πόρων (nm)	-	5,456	7,302	11,322	19,119
όγκος πόρων (cc/g)	-	0,32938	0,34960	0,35642	0,22534
ισόθερμη ρόφησης	-	ψεύδο-Τύπου II	ψεύδο-Τύπου II	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	-	Τύπου H1	Τύπου H1	Τύπου H1	-
<b>5ml/min</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	-	284,35	173,62	112,35	5,84
μέγεθος πόρων (nm)	-	4,501	6,616	9,8245	68,4813
όγκος πόρων (cc/g)	-	0,31999	0,28719	0,27595	0,09930
ισόθερμη ρόφησης	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	-	Τύπου H2	Τύπου H1 + H2	Τύπου H1	δε σχηματίστηκε
<b>7ml/min</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α/γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	208,86	-	177,66	122,07	50,80
μέγεθος πόρων (nm)	4,6137	-	6,1636	9,8101	14,1681
όγκος πόρων (cc/g)	0,24091	-	0,27376	0,29938	0,17994
ισόθερμη ρόφησης	Τύπου IV	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	Τύπου H1 + H2	-	Τύπου H1 + H2	Τύπου H1	Τύπου H1
<b>10ml/min</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α/γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	202,58	-	185,14	126,89	54,77
μέγεθος πόρων (nm)	4,74	-	6,0269	9,7139	14,0562
όγκος πόρων (cc/g)	0,24006	-	0,27896	0,30814	0,19247
ισόθερμη ρόφησης	Τύπου IV	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	Τύπου H1 + H2	-	Τύπου H1 + H2	Τύπου H1	Τύπου H1
<b>απότομη προσθήκη</b>					
φάση που καταβυθίστηκε	-	η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ/δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	-	206,43	157,27	110,08	11,99
μέγεθος πόρων (nm)	-	4,218	5,89	8,475	33,3618
όγκος πόρων	-	0,21767	0,23159	0,23324	0,10
ισόθερμη ρόφησης	-	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου IV	Τύπου III
βρόχος υστέρησης	-	Τύπου H2	Τύπου H1 + H2	Τύπου H1 + H2	δε σχηματίστηκε

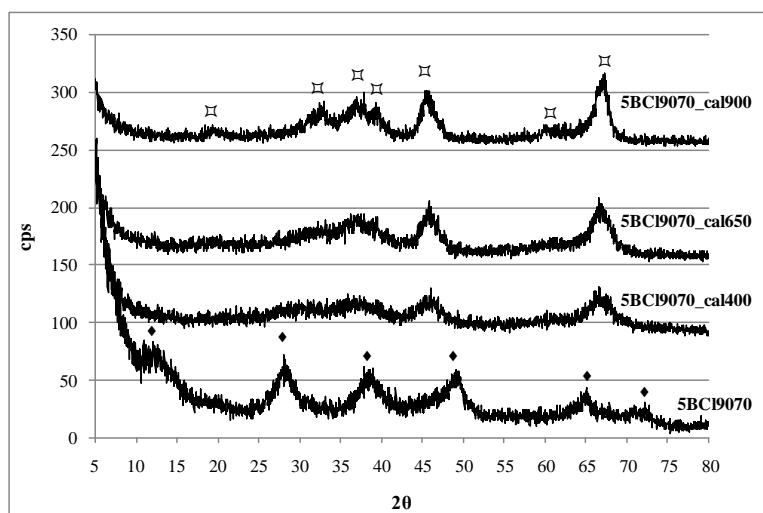
### Κρυσταλλογραφική ανάλυση

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.12 (α), παρουσιάζονται ενδεικτικά τα προϊόντα θερμικής κατεργασίας του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 5BCI9070 μέχρι τους 900°C. Στα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των υπολοίπων δειγμάτων ταυτοποιήθηκαν οι ίδιες φάσεις (βλ. για παράδειγμα Σχήμα 7.3.6β).

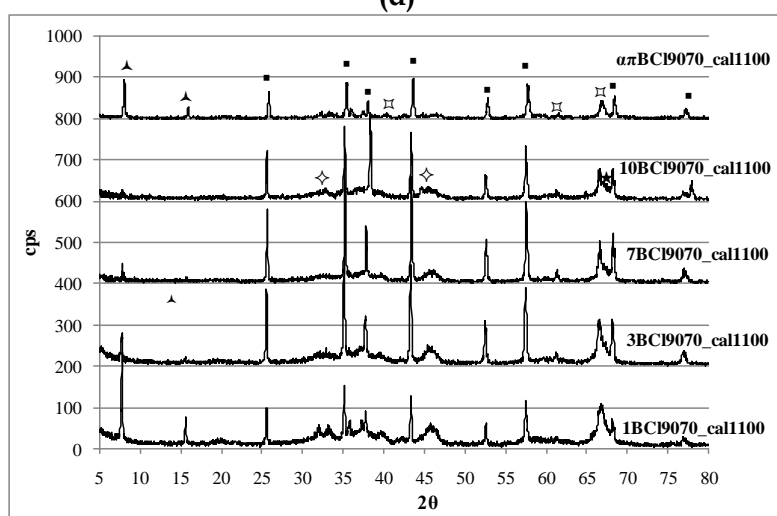


Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.4.5 στη χαμηλή θερμοκρασία των 400°C περίπου, οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες μετασχηματίστηκαν προς ένα μίγμα  $\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Καθώς τα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα των μεταβατικών αυτών αλουμινών είναι παρόμοια, δεν μπορεί να γίνει σαφής διαχωρισμός τους. Επιπλέον, το γεγονός ότι οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες περιέχουν άμορφη και κρυσταλλική φάση, ενισχύει την ύπαρξη τόσο της  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ως προϊόν θερμικής κατεργασίας της άμορφης φάσης, όσο και της  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ως προϊόν μετασχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης [1]. Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων μέχρι τους 900°C, δεν οδήγησε στο μετασχηματισμό σε άλλες μεταβατικές αλούμινες, προκάλεσε όμως την καλύτερη κρυστάλλωση του μίγματος  $\eta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 7.4.13(α).

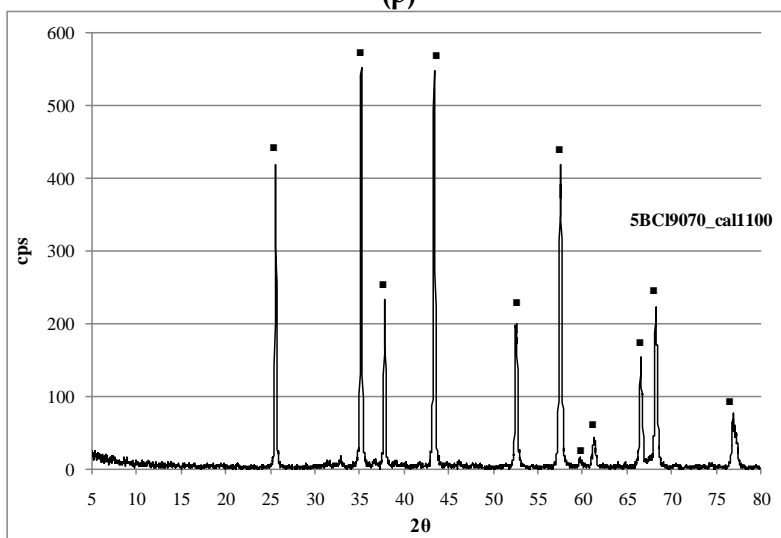
Η θερμική επεξεργασία όλων των νανοκρυσταλλικών βαιμιτών στους 1100°C, προκάλεσε το μερικό μετασχηματισμό του μίγματος  $\eta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε  $\delta\text{-}$  και  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4.13(β), με εξαίρεση το νανο-κρυσταλλικό βαιμίτη 5BCI9070 (Σχήμα 7.4.13γ) για τον οποίο η θερμική επεξεργασία στους 1100°C ήταν αρκετή για τον πλήρη μετασχηματισμό του σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , χωρίς να προηγηθεί μετασχηματισμός σε  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ο μετασχηματισμός  $\gamma\rightarrow\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , χωρίς ενδιάμεσους μετασχηματισμούς  $\gamma\rightarrow\delta\rightarrow\theta$ , έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές για ψεύδο-βαιμίτες [12,18, 20, 128,133] και έχει αποδοθεί στην παρουσία πολλών ατελειών στη δομή του πρόδρομου βαιμίτη [20,128] οι οποίες εμφανίζονται και στην  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Πιο συγκεκριμένα, ατέλειες στην κρυσταλλική δομή φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο, ειδικά κατά τα πρώτα στάδια των μετασχηματισμών [128]. Η  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι μια μετασταθής φάση της οποίας η δομή περιέχει οξυγόνα σε κυβική συμπαγή διάταξη, τετραεδρικά και οκταεδρικά αργιλία και κενά (δομικές ατέλειες) [1]. Ο τοποτακτικός μετασχηματισμός μεταξύ των μεταβατικών αλουμινών, κατά τον οποίο η διεύθυνση των οξυγόνων μέσα στη δομή της αλούμινας αλλάζει από κυβική συμπαγής (μεταβατικές αλούμινες) σε εξαγωνική συμπαγή ( $\alpha\text{-αλούμινα}$ ), λαμβάνει χώρα καθώς τα ιόντα αργιλίου μεταφέρονται σε θέσεις που οδηγούν σε διατάξεις μεγαλύτερης τάξης [16,134]. Επομένως οι δομικές ατέλειες είναι εξαιρετικά σημαντικές για το μετασχηματισμό της  $\gamma\text{-}$  σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , υπό την έννοια ότι υποδηλώνουν το «μονοπάτι» για τη μετακίνηση των  $\text{Al}^{3+}$ [134]. Έτσι, μεγαλύτερος αριθμός ατελειών ευνοεί τη μετακίνηση των ιόντων αργιλίου με αποτέλεσμα ο μετασχηματισμός από  $\gamma\text{-}$  σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  να πραγματοποιείται πολύ εύκολα. Όπως έχει ήδη αναλυθεί στις προηγούμενες παραγράφους, η δομή του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 5BCI9070 περιέχει πολλές ατέλειες, με αποτέλεσμα να είναι αυτή που ευνοεί τον πλήρη και γρήγορο μετασχηματισμό σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  χωρίς τον ενδιάμεσο μετασχηματισμό σε άλλες μεταβατικές αλούμινες.



(α)



(β)



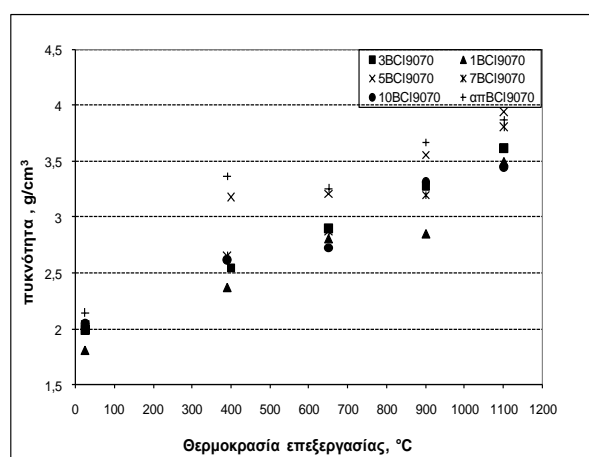
(γ)

Σχήμα 7.4.13. Προϊόντα θερμικής επεξεργασίας (α) του βαιμίτη 5BCl9070 μέχρι τους 900°C, (β) όλων των δειγμάτων στους 1100°C εκτός του 5BCl9070, (γ) του βαιμίτη 5BCl9070 στους 1100°C. ◆: βαιμίτης, □: γ/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ◇: γ/η/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ★: δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους, και ο νανο-κρυσταλλικός βαιμίτης απBCI9070 περιέχει ατέλειες στη δομή του. Ευνοείται έτσι ο γρήγορος μετασχηματισμός του σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

#### Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην πυκνότητα των στερεών

Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.14 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας των στερεών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας τους, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται και πίνακας με τις μετρηθείσες τιμές πυκνότητας. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η πυκνότητα των στερεών αυξήθηκε αναλογικά με τη θερμοκρασία θερμικής τους επεξεργασίας. Μάλιστα στους 1100°C, το προϊόν της θερμικής επεξεργασίας του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη 5BCI9070 μετρήθηκε ίση με 3,95 g/cm<sup>3</sup>, τιμή ίση με αυτή που δίνεται στη βιβλιογραφία για  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1], και βρίσκεται σε πλήρη αντιστοιχία με το αντίστοιχο κρυσταλλογραφικό διάγραμμα (Σχήμα 7.4.13(β)) στο οποίο ταυτοποιήθηκε καθαρή  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Για τους υπόλοιπους νανο-κρυσταλλικούς βαιμίτες η πυκνότητα των προϊόντων της θερμικής επεξεργασίας τους στην ίδια θερμοκρασία κυμάνθηκε μεταξύ 3,45 και 3,86 g/cm<sup>3</sup>, υπονοώντας το μερικό μετασχηματισμό σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , όπως φάνηκε και στα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά διαγράμματα (Σχήμα 7.4.12(β)). Το δείγμα απBCI9070 παρουσίασε επίσης τιμές πυκνότητας πολύ κοντά σε αυτή της  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Σχήμα 7.4.14), όπως ήταν αναμενόμενο.



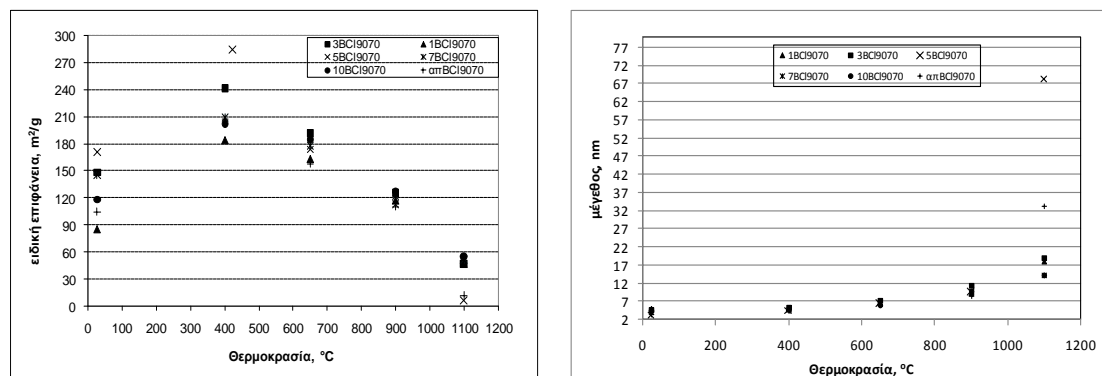
T (°C)	1BCI9070	3BCI9070	5BCI9070	7BCI9070	10BCI9070	απBCI9070
	πυκνότητα ,g/cm <sup>3</sup>					
25	1,808	1,985	2,029	2,034	2,036	2,137
390	2,371	-	-	2,654	2,616	3,361
400	-	2,541	3,179	-	-	-
650	2,808	2,894	3,210	2,872	2,721	3,253
900	2,852	3,277	3,560	3,200	3,311	3,665
1100	3,498	3,616	3,950	3,815	3,452	3,863

Σχήμα 7.4.14. Μεταβολή πυκνότητας των στερεών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας θερμικής τους επεξεργασίας

Για θερμοκρασίες μεταξύ 390-900°C, η πυκνότητα των στερεών αυξήθηκε σταδιακά παραμένοντας όμως στο εύρος τιμών για  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2,5-3,6g/cm<sup>3</sup> για  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και 3,2 g/cm<sup>3</sup> για  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) γεγονός που ενισχύει την ύπαρξη μίγματος αυτών των μεταβατικών αλουμινών μέχρι και τη θερμοκρασία των 900°C. Η αύξηση της πυκνότητας των μεταβατικών αλουμινών στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος χωρίς να συνοδεύεται από τη δημιουργία άλλων φάσεων, εξηγείται από την αύξηση της κρυσταλλικότητάς τους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.4.13(α). Αξίζει να σημειωθεί ότι στους 900°C η πυκνότητα της μεταβατικής αλούμινας που προέκυψε από τη θερμική επεξεργασία του νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη 1BCI9070 παρέμεινε σχεδόν ίση με την αντίστοιχη στους 650°C, γεγονός που υπονοεί τη θερμική σταθερότητα του προϊόντος αυτού στις υψηλές θερμοκρασίες, όπως θα φανεί και στη συνέχεια. Αντίστοιχα, οι μεταβατικές αλούμινες που προέκυψαν από τους νανο-κρυσταλλικούς βαιμίτες 5BCI9070 και απBCI9070, φάνηκε να παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 650°C, καθώς η πυκνότητά τους δε μεταβλήθηκε σημαντικά στο θερμοκρασιακό εύρος 390-600°C (Σχήμα 7.4.14).

## Ρόφιση-Εκρόφιση N<sub>2</sub>

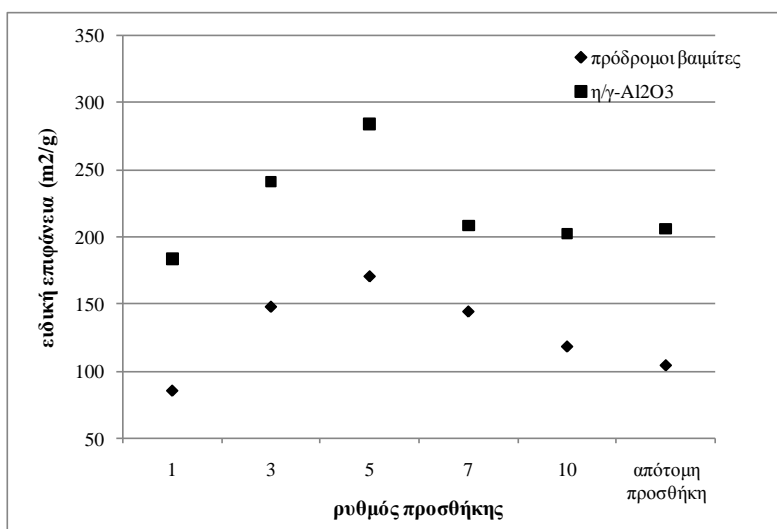
Όσον αφορά στις μεταβολές της ειδικής επιφάνειας με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας, αυτές παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.15 και είναι οι αναμενόμενες από τη βιβλιογραφία και από τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραμάτων. Έτσι, παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας μέχρι τον πλήρη μετασχηματισμό σε  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (390-400°C) λόγω τοποτακτικού μετασχηματισμού και στη συνέχεια σταδιακή μείωση μέχρι τους 900°C και απότομη στους 1100°C, λόγω συννέωσης των σωματιδίων και μετασχηματισμό σε  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Σχήμα 7.4.15. Μεταβολή (α) της ειδικής επιφάνειας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών και (β) του μεγέθους των πόρων τους, για τις διάφορες θερμοκρασίες θερμικής τους επεξεργασίας

Παρατηρώντας τη μεταβολή της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας τους (Σχήμα 7.4.15α) φαίνεται ότι το δείγμα 5BCI9070 παρουσίασε τη μεγαλύτερη αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά το μετασχηματισμό του στους 400°C. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην παρουσία μικρών πόρων, στην υψηλότερη ειδική επιφάνεια του πρόδρομου βαιμίτη (Σχήμα 6.4.15α) καθώς και στην πολυεπίπεδη δομή του (ανάπτυξη κρυστάλλων προς τον άξονα b). Όπως φαίνεται και από το προηγούμενο Σχήμα 7.4.15(β), το μέσο μέγεθος των πόρων αυξήθηκε εκθετικά με τη θερμοκρασία. Η θερμική επεξεργασία των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών στους 400°C οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των πόρων ως αποτέλεσμα του μετασχηματισμού τους σε  $\eta/\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, λόγω απομάκρυνσης των περιεχόμενων δομικών νερών, όπως έχει περιγραφεί και στη θεωρία. Στους 1100°C, οι πόροι παρουσίασαν το μεγαλύτερο μέγεθος για τα προϊόντα θερμικής κατεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών 5BCI9070 και απBCI9070 (68,48 και 33,36nm, αντίστοιχα), κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς στα δείγματα αυτά συντελέστηκε εντονότερος μετασχηματισμός σε  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (βλ. Σχήμα 7.4.14(β)).

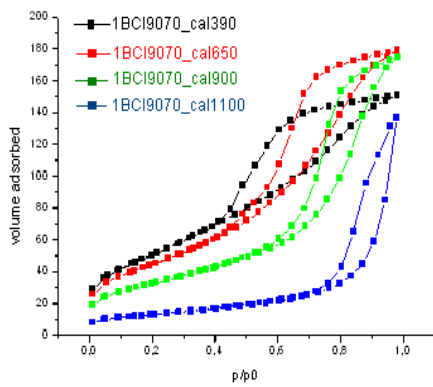
Στο διάγραμμα που παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.16, φαίνεται ότι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες χαμηλής ειδικής επιφάνειας οδηγούν σε  $\eta/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χαμηλής επίσης ειδικής επιφάνειας.



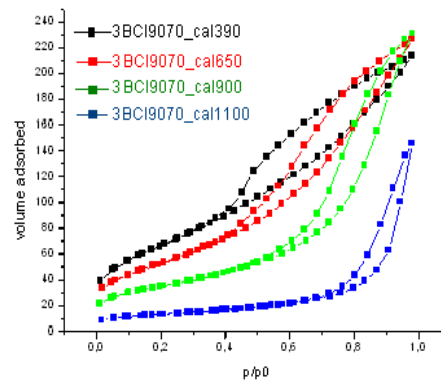
**Σχήμα 7.4.16.** Σχέση ειδικής επιφάνειας πρόδρομων βαιμιτών και ειδικής επιφάνειας της η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην οποία μετασχηματίζονται στους 400°C

Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του πρόδρομου βαιμίτη τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ειδική επιφάνεια της αντίστοιχης μεταβατικής αλούμινας η/γ, ιδιότητα που είναι σημαντική για καταλύτες. Βέβαια, η μεγάλη ειδική επιφάνεια από μόνη της δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκλογή ενός υλικού σε καταλυτικές εφαρμογές, καθώς δεν καθορίζει και τη θερμική σταθερότητα του υλικού αυτού.

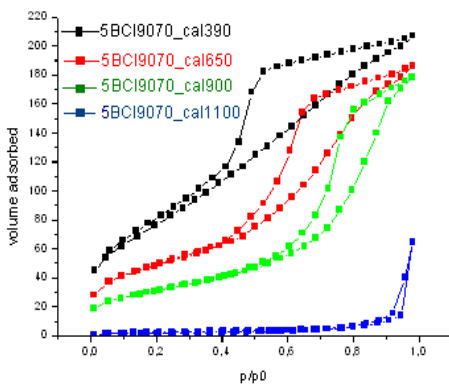
Στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.17 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης εκρόφησης για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών στο θερμοκρασιακό εύρος 390°C -1100°C. Κατά τη θερμική επεξεργασία των βαιμιτών 1BCI9070, 5BCI9070, 7BCI9070, 10BCI9070 και απBCI9070 στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 390 και 900°C, το μίγμα γ/η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσίασε χαρακτηριστικά καταλύτη (ισόθερμες Τύπου IV, Σχήμα 7.4.17). Οι αντίστοιχοι βρόχοι υστέρησης που προέκυψαν για τις αλούμινες 1BCI9070, 7BCI9070 και 10BCI9070 που συντέθηκαν στη χαμηλή θερμοκρασία των 390°C αντιστοιχούν σε μικτό βρόχο Τύπου H2 και H1, δηλαδή στα δείγματα αυτά υπάρχει δίκτυο πόρων που οφείλεται σε κυλινδρικούς πόρους με ελάχιστη τάση να σχηματίζουν πόρους τύπου μελανοδοχείου. Αντίθετα, στα δείγματα 5BCI9070\_cal400 και απBCI9070\_cal390 οι πόροι αντιστοιχούν σε πόρους τύπου μελανοδοχείου ή δίκτυο πόρων (Τύπος H2). Αύξηση της θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας στους 650°C (Σχήμα 7.4.17), οδήγησε σε βρόχους υστέρησης μικτού Τύπου H1 και H2 για όλα τα προαναφερθέντα δείγματα, δηλαδή σε δίκτυο κυλινδρικών πόρων με ελάχιστη τάση να δημιουργούν πόρους τύπου μελανοδοχείου. Περαιτέρω αύξηση της θερμικής επεξεργασίας στους 900°C προκάλεσε την καταστροφή του δικτύου των πόρων χωρίς όμως να αλλάζει η μορφολογία τους (βρόχος υστέρησης Τύπου H1). Η παρουσία κυλινδρικών πόρων που αντιστοιχεί σε ισόθερμες αυτού του τύπου έχει συσχετιστεί με θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 850°C [29]. Βάσει λοιπόν της ικανότητάς τους να διατηρούν το σχήμα των πόρων τους, τα δείγματα 1BCI9070, 5BCI9070, 7BCI9070, 10BCI9070 και απBCI9070 παρουσίασαν θερμική σταθερότητα μέχρι τους 900°C.



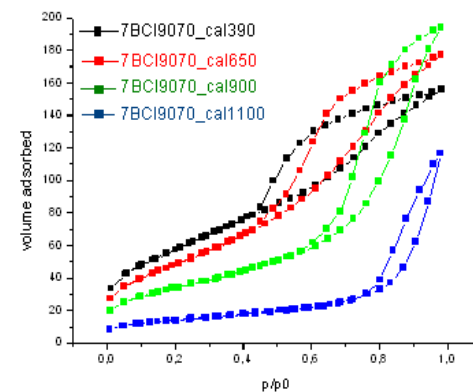
(α)



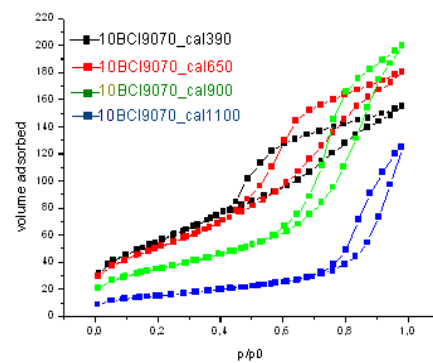
(β)



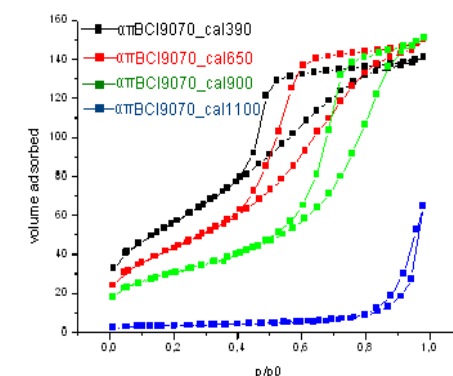
(γ)



(δ)



(ε)



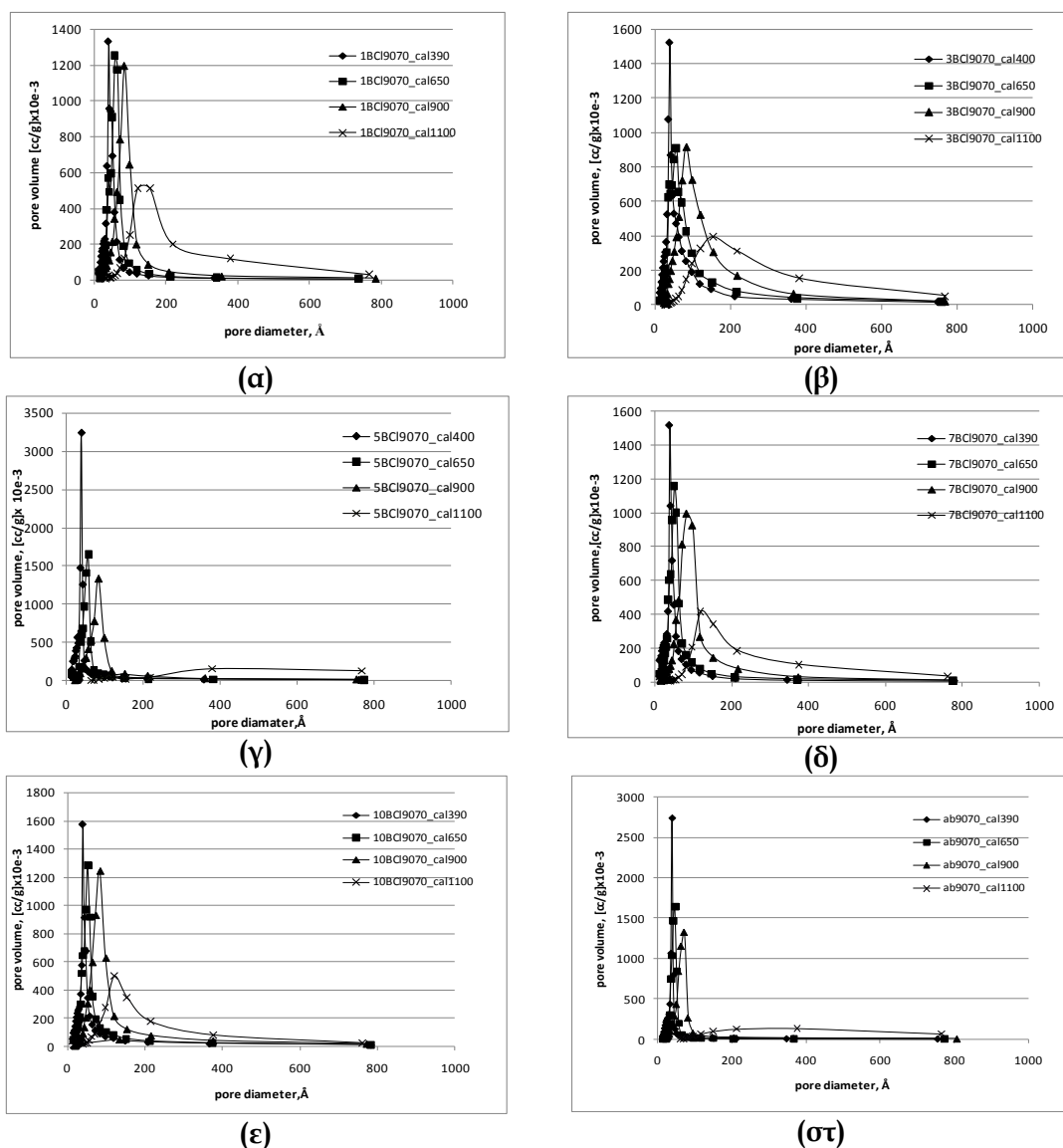
(στ)

**Σχήμα 7.4.17.** Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης  $N_2$  για τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών (α) 1BCI9070, (β) 3BCI9070, (γ) 5BCI9070, (δ) 7BCI9070, (ε) 10BCI9070 και (στ) απBCI9070

Τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του βαιμιτή 3BCI9070 παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά από τα προαναφερθέντα, καθώς, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 7.3, απαιτείται θερμική επεξεργασία στους 900°C προκειμένου να παραχθεί προϊόν ικανό για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές (ισόθερμη ρόφησης Τύπου IV). Βέβαια τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του δείγματος 3BCI9070 φάνηκε να διατηρούν το κυλινδρικό σχήμα των πόρων τους (βρόχος υστέρησης Τύπου H1) σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (400-900°C).

Ο θερμικός μετασχηματισμός στους 1100°C για όλα τα δείγματα οδήγησε σε μακροπορώδη υλικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους αλλά και

αποδεικνύεται από τη μορφή της ισόθερμης καμπύλης ρόφησης (Τύπου III). Ο βρόχος υστέρησης στην καμπύλη εκρόφησης θεωρείται ότι οφείλεται σε φαινόμενα τριχοειδούς συμπύκνωσης λόγω της παρουσίας και μέσο-πόρων στα δείγματα. Άλλωστε, η απότομη αύξηση της ισόθερμης ρόφησης των μεταβατικών αλουμινών που συντέθηκαν στους 900°C και 1100°C για σχετικές πιέσεις μεγαλύτερες από  $p/p^0=0,7$ , καθώς και το γεγονός ότι οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης ενώνονται για μερική πίεση μεγαλύτερη από  $p/p^0=0,4$ , έχει καταγραφεί σε καταλύτες με πολύ μεγάλο όγκο μεσοπόρων [35] καθώς και σε καταλύτες που περιέχουν μέσο-πόρους μεγάλου μεγέθους [51,130], όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη κατανομή των πόρων τους που παρουσιάζεται στη στο ακόλουθο Σχήμα 7.4.18.



**Σχήμα 7.4.18.** Κατανομή του όγκου των πόρων με τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας για τους νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες (α) 1BCl9070, (β) 3BCl9070, (γ) 5BCl9070, (δ) 7BCl9070, (ε) 10BCl9070 και (στ) απBCl9070

Συγκρίνοντας τις ισόθερμες που παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.4.10 και 7.4.17, φαίνεται ότι οι ισόθερμες ρόφησης -εκρόφησης για όλους τους βαιμίτες καθώς και για τα προϊόντα θερμικής τους επεξεργασίας μέχρι και τους 650°C, τέμνονται για τιμή σχετικής πίεσης  $p/p^0$  ίσης με 0,4, η οποία είναι χαρακτηριστική τιμή για τη ρόφηση  $N_2$ . Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα 5BCl9070\_cal400 (Σχήμα 7.4.17) στον οποίο

οι ισόθερμες ρόφησης και εκρόφησης δεν εφάπτονται στις χαμηλές πιέσεις, κάτι που μπορεί να αποδοθεί σε «διόγκωμένα» σωματίδια [95].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4.18(α) το μίγμα  $\gamma/\eta$ -  $Al_2O_3$  που προέκυψε κατά το μετασχηματισμό του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 1BCI9070 στους 390°C, παρουσίασε στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες, η οποία παρέμεινε στενή και ελάχιστα διευρυμένη και μετατοπισμένη προς μεγαλύτερο μέγεθος πόρων στην περιοχή του μεσοπορώδους μέχρι και τους 900°C, χωρίς να παρουσιάζεται ενσωμάτωση μακροπόρων (πόροι μεγαλύτεροι από 200Å ή 20nm). Στους 1100°C, η κατανομή των πόρων παρέμεινε στενή στην περιοχή του μέσο-πορώδους αλλά λιγότερο σε σχέση με τις μικρότερες θερμοκρασίες, καθώς είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερα μεγέθη πόρων, ενώ η ενσωμάτωση μακροπόρων ήταν εμφανής. Όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο διάγραμμα, ο κύριος όγκος των πόρων στους 1100°C οφείλεται σε μέσο-πόρους.

Η θερμική επεξεργασία του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 3BCI9070 στους 390°C, δεν μετέβαλε την κατανομή των πόρων του (Σχήματα 7.4.11(β) και 7.4.18(β)), η οποία παρέμεινε στενή στην περιοχή του μέσο-πορώδους, εμφανίζοντας και σημαντικό αριθμό πόρων με διάμετρο μεταξύ 100 και 200Å. Η κατανομή των πόρων για την υψηλότερη θερμοκρασία των 900°C έγινε ευρεία στην περιοχή του μέσο-πορώδους, ενώ η ενσωμάτωση των μακροπόρων ήταν πλέον περισσότερο εμφανής. Τέλος, για τους 1100°C, παρατηρήθηκε μια ευρεία κατανομή πόρων στο μέσο- και μακρο-πορώδες.

Τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 5BCI9070 φαίνεται ότι παρουσίασαν εξαιρετικά στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες μέχρι και τους 900°C. Χαρακτηριστική είναι η καμπύλη κατανομής των πόρων της αλούμινας 5BCI9070\_cal1100 στην οποία φαίνεται να περιέχονται μόνο μακροπόροι, όπως έχει ήδη αναλυθεί και στις προηγούμενες παραγράφους.

Όσον αφορά στα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη 7BCI9070, αυτά παρουσίασαν στενή κατανομή πόρων στην περιοχή του μέσο-πορώδους για θερμοκρασίες μέχρι και 900°C, με την κατανομή της αλούμινας 7BCI9070\_cal900 να είναι ελάχιστα διευρυμένη αλλά σαφώς πιο στενή από την αντίστοιχη στην περίπτωση της αλούμινας 3BCI9070\_cal900 (Σχήματα 7.4.18(β) και (δ), αντίστοιχα). Και στην περίπτωση αυτή, η αλούμινα 7BCI9070\_cal1100 που προήλθε από θερμική επεξεργασία στους 1100°C, παρουσίασε ενσωμάτωση μακροπόρων, με το μεγαλύτερο μέρος του όγκου των πόρων όμως να οφείλεται στο μέσο-πορώδες. Την ίδια συμπεριφορά παρουσίασαν και τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του βαιμίτη 10BCI9070 (Σχήμα 7.4.17 (ε)).

Τέλος, τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη απBCI9070 (Σχήμα 7.4.17(στ)), παρουσίασαν εξαιρετικά στενή κατανομή πόρων μέχρι και τους 900°C. Η αλούμινα απBCI9070\_cal1100, παρουσίασε κατανομή πόρων παρόμοια με αυτή του δείγματός 5BCI9070.

#### 7.4.4 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα της παρούσας πειραματικής σειράς φαίνεται ότι η προσθήκη υπέρκορου αργλικού διαλύματος σε διάλυμα οξέος (HCl) στους 90°C και pH7 οδηγεί στην καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη ανεξάρτητα από το ρυθμό προσθήκης. Αυτό που επηρεάζεται είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βαιμιτών που καταβυθίζονται. Πιο συγκεκριμένα, για τους ρυθμούς προσθήκης που μελετήθηκαν, φάνηκε ότι:



α) Αύξηση του ρυθμού προσθήκης του αργλικού διαλύματος από 1ml/min σε 5ml/min προκάλεσε αύξηση της ενδοπλεγματικής απόστασης  $d_{020}$  των κρυστάλλων των βαιμιτών, αύξηση του πάχους τους και ταυτόχρονα στον εγκλωβισμό νερού μεταξύ των διπλοστοιβάδων του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Επιπλέον, προκλήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους με ταυτόχρονη μείωση του μέσου μεγέθους των πόρων τους, οι οποίοι πάντως σε όλες τις περιπτώσεις παρουσίασαν στενή κατανομή στο μέσο-πορώδες. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού των αντίστοιχων νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών σε η/γ- $Al_2O_3$  επίσης παρουσίασε μικρή αύξηση με την αύξηση του ρυθμού προσθήκης, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε και η ειδική επιφάνεια της η/γ-φάσης.

β) Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσθήκης μέχρι τα 10ml/min οδήγησε σε αύξηση της ενδοπλεγματικής απόστασης  $d_{020}$  των κρυστάλλων των βαιμιτών, μείωση του πάχους τους και ταυτόχρονα στην ύπαρξη ασθενώς δεσμευμένου νερού στην επιφάνειά τους. Παράλληλα, προκλήθηκε μείωση της ειδικής επιφάνειάς τους η οποία συνοδεύτηκε από αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων τους, οι οποίοι πάντως παρουσίασαν στενή κατανομή στο μέσο-πορώδες. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού των βαιμιτών αυτών σε η/γ- $Al_2O_3$  επίσης παρουσίασε μικρή μείωση με την αύξηση του ρυθμού προσθήκης.

γ) Ο βαιμίτης που καταβυθίστηκε κατά την απότομη προσθήκη του αργλικού διαλύματος στο υδροχλωρικό οξύ, παρουσίασε τη μεγαλύτερη ενδοπλεγματική απόσταση  $d_{020}$  η οποία θεωρείται ότι προκλήθηκε από την παρουσία πολλών νερών στην επιφάνειά του καθώς και στην ύπαρξη ατελειών στη δομή του. Στο βαιμίτη αυτό η ανάπτυξη των κρυστάλλων του κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] ήταν αμελητέα, γεγονός που υπονοεί την παρουσία ατελών κρυσταλλιτών. Ο ίδιος βαιμίτης είχε μικρότερη ειδική επιφάνεια από τον αντίστοιχο που καταβυθίστηκε για ρυθμό προσθήκης 10ml/min, ενώ το μέσο-μέγεθος των πόρων του παρουσίασε τη μικρότερη τιμή, με την κατανομή του μεγέθους να είναι στενή στο μέσο-πορώδες. Η θερμοκρασία μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη απBC19070 σε η/γ- $Al_2O_3$  ήταν αρκετά υψηλή, φτάνοντας την αντίστοιχη θερμοκρασία μετασχηματισμού του βαιμίτη 5BC19070. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ειδική επιφάνεια των η/γ- $Al_2O_3$  που συντέθηκαν από τους βαιμίτες 7BC19070, 10BC19070 και απBC19070 ήταν παρόμοια.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον ακόλουθο Πίνακα 7.4.6.

**Πίνακας 7.4.6: Ιδιότητες νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίστηκαν για διάφορους ρυθμούς προσθήκης αργλικού διαλύματος σε HCl**

	1BCI9070	3BCI9070	5BCI9070	7BCI9070	10BCI9070	απBCI9070
Ενδοπλεγματική απόσταση στην διεύθυνση [020], (Å)	6,677	6,804	7,020	7,173	7,296	7,406
Ειδική επιφάνεια, (m <sup>2</sup> /g)	85,25	148,10	170,87	144,52	118,31	104,25
Μέγεθος πόρων, nm	5,068	4,755	3,347	4,118	4,445	3,333
Κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες	στενή	στενή	στενή	στενή	στενή	στενή
Θερμοκρασία μετασχηματισμού σε η/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (°C)	393,76	396,95	407,25	394,33	387,29	398,69
Ειδική επιφάνεια η/γ-αλούμινας, (m <sup>2</sup> /g)	183,75	241,2	284,35	208,86	202,58	206,43
Θερμοκρασία εμφάνισης δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (°C)	1100	1100	-	1100	1100	1100
Θερμοκρασία πλήρους μετασχηματισμού σε α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (°C)	>1100	>1100	1100	>1100	>1100	>1100
Διατήρηση στενής κατανομής πόρων στο μέσο-πορώδες (χωρίς ενσωμάτωση μακρο-πόρων)	≤ 900°C	≤ 650°C	≤ 900°C	≤ 900°C	≤ 900°C	≤ 900°C

Για όλους τους ρυθμούς προσθήκης που μελετήθηκαν, εκτός από το ρυθμό 3ml/min, οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες που προέκυψαν οδήγησαν σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με χαρακτηριστικά καταλύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις οι η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παρουσίασαν κανένα εμφανή μετασχηματισμό σε άλλη μεταβατική αλούμινα για θερμοκρασίες μέχρι 900°C, ενώ η ειδική επιφάνειά τους παρέμεινε υψηλή και μεγαλύτερη από 100m<sup>2</sup>/g. Τα προϊόντα θερμικής επεξεργασίας όλων των νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών διατήρησαν τη μορφολογία των πόρων τους μέχρι και τους 900°C.

Ο βαιμίτης 5BCI9070 μετασχηματίστηκε πλήρως σε α-αλούμινα στους 1100 °C, ενώ και ο βαιμίτης απBCI9070 μετασχηματίστηκε σε μεγάλο βαθμό σε α-αλούμινα. Κοινό χαρακτηριστικό και των δυο βαιμιτών ήταν η ύπαρξη μικρο-πορώδους και κατ'επέκταση η ύπαρξη κρυσταλλιτών με ατέλειες, οι οποίες μειώνουν την απαραίτητη θερμοκρασία για το μετασχηματισμό σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Ο βαιμίτης που οδήγησε στη σύνθεση της πιο θερμικά σταθερής γ/η- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε υψηλές θερμοκρασίες κοντά στους 1100°C, ήταν αυτός που καταβυθίστηκε με το μικρότερο ρυθμό προσθήκης 1ml/min (1BCI9070). Μάλιστα, ο συγκεκριμένος βαιμίτης ήταν ο μοναδικός που παρουσίασε ισόθερμη ρόφησης Τύπου IV, η οποία είναι χαρακτηριστική για καταλύτες.

Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι ο χρόνος που διαρκεί η καταβύθιση παίζει καθοριστικό ρόλο στα χαρακτηριστικά των βαιμιτών που καταβυθίζονται. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση βαιμίτη με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε, υπάρχει ένας μέγιστος ρυθμός προσθήκης (5ml/min) για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση που ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για σύνθεση α-αλούμινας, ο ίδιος ρυθμός είναι ο κατάλληλος καθώς οδηγεί στην καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με πολλές δομικές ατέλειες, οι οποίες ευνοούν το πλήρη μετασχηματισμό του σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 1100°C. Όταν όμως η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε, ακολουθείται προκειμένου ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης που θα καταβυθιστεί να χρησιμοποιηθεί σε καταλυτικές εφαρμογές, τότε θα πρέπει να επιλέγονται αργοί ρυθμοί προσθήκης (1ml/min για τις δεδομένες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων). Οι χαμηλοί ρυθμοί προσθήκης οδηγούν, όπως προαναφέρθηκε, στη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικών βαιμιτών αποτελούμενων από κρυσταλλίτες χωρίς ατέλειες, δομές που ευνοούν τη

θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες πάνω από 900°C και τα καθιστούν ικανά να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες.

Στον ακόλουθο Πίνακα 7.4.7 παρουσιάζεται μια σύγκριση των τυπικών ιδιοτήτων βαιμίτη που συντίθεται με τη μέθοδο Ziegler (Πίνακας 2.1) και των αντίστοιχων ιδιοτήτων των ναοκρυσταλλικών βαιμιτών που καταβύθιστηκαν παρουσία HCl. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.4.7, οι ναο-κρυσταλλικοί βαιμίτες που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία, μετασχηματίζονται σε  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με παρόμοιες ειδικές επιφάνειες και όγκο πόρων με αυτές των προϊόντων θερμικής επεξεργασίας των βαιμιτών που συνθέτονται βιομηχανικά με τη μέθοδο Ziegler. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που προέρχονται από τους πρόδρομους βαιμίτες Catapal SB, Catapal NG και Dispal M, αποτελούν προϊόντα θερμικής επεξεργασίας των τελευταίων στους 400°C για 3 ώρες, ενώ η αντίστοιχη φάση στην παρούσα εργασία προέρχεται από θερμική επεξεργασία των ναο-κρυσταλλικών βαιμιτών στους 400°C για 2 ώρες. Φαίνεται λοιπόν ότι, η πειραματική διαδικασία που προτείνεται με την παρούσα διδακτορική διατριβή, μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα (ναο-κρυσταλλικό βαιμίτη) με καταλυτικές ιδιότητες αντίστοιχες/ συγκρίσιμες των εμπορικών.

Η επίδραση που έχει ο ρυθμός προσθήκης του υπέρκορου αργλικού διαλύματος στο διάλυμα οξέος στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των βαιμιτών που καταβύθίζονται, στην ουσία αντικατοπτρίζει την επίδραση του βαθμού υπερκορεσμού του διαλύματος στο είδος και τη μορφολογία των στερεών που συντίθενται με καταβύθιση. Μικροί χρόνοι προσθήκης αντιστοιχούν σε μεγάλο βαθμό υπερκορεσμού και οδηγούν σε μικρά κρυσταλλικά μεγέθη, όπως στην περίπτωση της απότομης προσθήκης (δείγμα απBC19070), ενώ αντίστοιχα μεγάλη διάρκεια καταβύθισης σε καλύτερη κρυστάλλωση (δείγμα 1BC19070). Για κάθε συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων, για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, υπάρχει επίσης ένας βέλτιστος ρυθμός ανάμειξης ο οποίος οδηγεί είτε σε μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ ρυθμός 5ml/min για συγκέντρωση HCl 2N) είτε σε προϊόν καλύτερης θερμικής σταθερότητας (π.χ ρυθμός 1ml/min για ίδια συγκέντρωση HCl).

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει το βαθμό υπερκορεσμού είναι η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Μάλιστα, όσο πιο πυκνά είναι αυτά, τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται η καταβύθιση λόγω συντομότερης επίτευξης υπερκορεσμού [119]. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί, ότι η σειρά πειραμάτων που περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους καλύπτει και την περίπτωση της επίδρασης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.

**Πίνακας 7.4.7.** Σύγκριση ιδιοτήτων της γ-αλούμινας που προέρχονται από βαιμίτες οι οποίοι συντίθενται βιομηχανικά και από νανο-κρυσταλλικούς βαιμίτες που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσία HCl

Ιδιότητα	Catapal SB	Catapal NG	Dispall M	1BC19070	3BC19070	5BC19070	7BC19070	10BC19070	απBC19070
Ειδική επιφάνεια μετά από θερμική επεξεργασία στους 400°C (m <sup>2</sup> /g)	250	180	185	183,75	241,2	284,35	208,86	202,57	206,43
Όγκος πόρων μετά από θερμική επεξεργασία στους 400°C (cm <sup>3</sup> /g)	0.45-0.50	0.40-0.45	0.40-0.45	0,23	0.33	0,32	0,24	0,24	0,22

## Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είχε ως στόχο την καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη υπέρκορα αργιλικά διαλύματα, διαλύματα δηλαδή που προκύπτουν από τη διεργασία Bayer. Βασικός σκοπός ήταν η ομοιογενής καταβύθιση του βαιμίτη, δηλαδή χωρίς την παρουσία φύτρων βαιμίτη, και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 100°C.

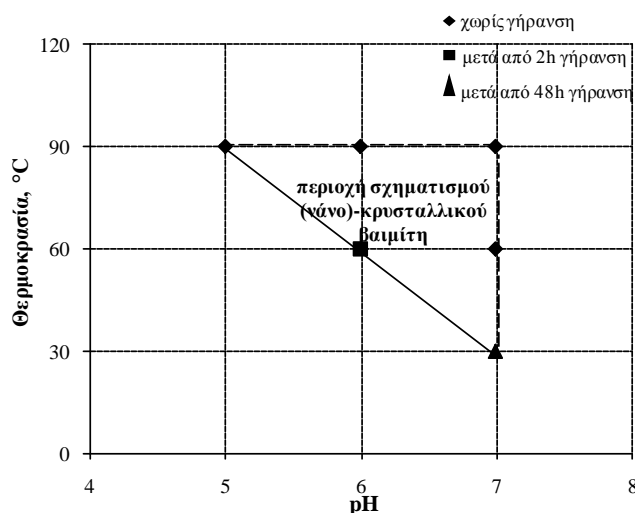
Βασίζόμενοι σε προηγούμενες μελέτες, η αποσταθεροποίηση του υπέρκορου αργιλικού διαλύματος πραγματοποιήθηκε αρχικά με προσθήκη διαλυμάτων οξέων. Στο πλαίσιο αυτό επιλέχθηκαν διάφορα ανόργανα οξέα ενώ εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH, του χρόνου γήρανσης και του τρόπου προσθήκης των αντιδραστηρίων αυτών στο υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Από όλα τα πειράματα που έλαβαν χώρα ακολουθώντας τη διαδικασία αυτή, προέκυψε ότι η καταβύθιση καθαρού βαιμίτη από ΥΑΔ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες δεν ήταν εφικτή.

Αντίθετα, πληθώρα βιβλιογραφικών πηγών ανέφερε ότι καθαρός γ-AlOOH μπορεί να συντεθεί από την εξουδετέρωση αλάτων του αργιλίου. Η διαφορά μεταξύ των μελετών αυτών και των προαναφερθέντων πειραμάτων ήταν ότι στις μελέτες που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, πηγή Al αποτελούν διαλύματα αλάτων του αργιλίου τα οποία παρουσιάζουν όξινο χαρακτήρα, σε αντίθεση με τα υπέρκορα αργιλικά διαλύματα τα οποία είναι ισχυρώς αλκαλικά (pH~13.65). Η διαδικασία επομένως της εξουδετέρωσης των διαλυμάτων αλάτων του Al πραγματοποιείται με προσθήκη βάσεων προκειμένου να αυξηθεί το pH στην τιμή 7, σε αντίθεση με τη εξουδετέρωση των ΥΑΔ, η οποία πραγματοποιείται με προσθήκη οξέων προκειμένου να μειωθεί το pH στην τιμή 7.

Με βάση την παρατήρηση αυτή, αποφασίστηκε η αντιστροφή της διαδικασίας ανάμειξης των διαλυμάτων, ώστε το ΥΑΔ να χρησιμοποιηθεί ως μέσο εξουδετέρωσης όξινων διαλυμάτων. Πράγματι, η αντιστροφή αυτή στη διαδικασία ανάμειξης των διαλυμάτων αποδείχθηκε ικανή για την ομοιογενή καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα διαλύματα λοιπόν που προκύπτουν κατά τη διεργασία Bayer μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χρησιμοποιώντας φθηνά αντιδραστήρια, όπως διαλύματα ανοργάνων οξέων.

*Συνθήκες καταβύθισης νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη.* Η καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη με τιτλοδότηση διαλυμάτων οξέων με υπέρκορο αργιλικό διάλυμα, ήταν συνάρτηση τόσο των ανιόντων που ήταν παρόντα κατά την

καταβύθιση όσο και από τις συνθήκες καταβύθισης. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων φάνηκε ότι υπάρχει ένας βέλτιστος συνδιασμός θερμοκρασίας - pH - χρόνου γήρανσης για τον οποίο τα πρώτα κατακρυμνίσματα νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη είναι ταυτοποιήσιμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας να μειώνει το απαιτούμενο pH και χρόνο γήρανσης για την ανάπτυξη των κρυστάλλων του βαιμίτη. Ο συνδιασμός αυτός παρουσιάζεται με τη μορφή γραφήματος στο ακόλουθο Σχήμα 8.1.



Σχήμα 8.1. Θερμοκρασίες, pH και χρόνος γήρανσης που ευνοούν τη σύνθεση ψεύδο- βαιμίτη από ΥΑΔ

Η περιοχή σχηματισμού νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη που παρουσιάζεται στο σχήμα αυτό, αντιστοιχεί στην τιλοδότηση διαλυμάτων μονοπρωτικών οξέων  $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ . Ήπιες συνθήκες καταβύθισης ( $T=60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}7$ ) οδηγούν στην καταβύθιση νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη παρουσία των οργανικών ανιόντων  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  μετά από γήρανση του πολφού για 24h στο μητρικό διάλυμα, ενώ δεν είναι ικανές να οδηγήσουν στην καταβύθιση βαιμίτη παρουσία  $\text{PO}_4^{3-}$ , παρά μόνο φωσφορικών αλάτων του αργιλίου. Στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, η παρουσία  $\text{SO}_4^{2-}$  απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους γήρανσης προκειμένου να ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός των βασικών θεικών αλάτων του αργιλίου σε βαιμίτη.

**Κρυσταλλικό μέγεθος και κρυσταλλικότητα.** Η κρυσταλλικότητα των στερεών σωματιδίων ήταν μια ιδιότητα που φάνηκε να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το pH της καταβύθισης, με υψηλές θερμοκρασίες και pH να οδηγούν σε καλύτερη κρυσταλλικότητα των νάνο-κρυσταλλικών κατακρυμνισμάτων βαιμίτη. Ο χρόνος γήρανσης σε συνθήκες σταθερού pH και θερμοκρασίας είχε επίσης σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη των κρυσταλλιτών, με αυξημένους χρόνους να οδηγούν σε ανάπτυξη των κρυστάλλων προς όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα καθώς και σε μεγαλύτερο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος.

Από τα πειράματα που διεξήχθησαν, φάνηκε ότι μεγάλο κρυσταλλικό μέγεθος δεν αντιστοιχεί απαραίτητα και σε καλύτερη κρυσταλλικότητα. Έτσι, παρουσία χλωριόντων παρατηρούνται μεγαλύτερα κρυσταλλικά μεγέθη σε σχέση με την παρουσία νιτρικών ιόντων, αλλά όχι και καλύτερη κρυσταλλικότητα. Ασφαλέστερο κριτήριο για τη σύγκριση της κρυσταλλικότητας μεταξύ δειγμάτων νάνο-βαιμίτη, αποτελεί η τιμή της ενδοπλεγματικής απόστασης  $d_{020}$  κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020].

Επίσης, μείωση του χρόνου καταβύθισης οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας των κατακρυσμνισμάτων βαιμίτη, λόγω αύξησης του βαθμού υπερκορεσμού. Αντίθετα, για το μέγεθος των κρυστάλλων φαίνεται να υπάρχει ένας βέλτιστος χρόνος καταβύθισης (παρουσία Cl<sup>-</sup>) που οδηγεί στο μεγαλύτερο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος πέραν του οποίου οι κρυσταλλίτες μικραίνουν, ως αποτέλεσμα αλλαγής του μηχανισμού ανάπτυξής τους. Η αύξηση στο μέγεθος των κρυστάλλων οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη τους κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [020] λόγω και του εγκλωβισμού νερών. Οι αλλαγές στο κρυσταλλικό μέγεθος και την μορφολογία των κρυστάλλων καθορίζουν και τις υπόλοιπες ιδιότητες των δειγμάτων νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη.

**Μορφολογία.** Όσον αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων των στερεών δειγμάτων, τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup> οδηγούν σε συσσωματώματα επίπεδων πλακιδίων, ενώ η παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ευνοεί τη δημιουργία συσσωματωμάτων σφαιρικών σωματιδίων.

**Ειδική επιφάνεια.** Η ανάπτυξη των κρυστάλλων από την άμορφη φάση ευνοεί την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Έτσι, αύξηση του χρόνου γήρανσης μέχρι τον πλήρη σχηματισμό των κρυστάλλων βαιμίτη οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ενώ περαιτέρω γήρανση οδηγεί σε αύξηση του κρυσταλλικού μεγέθους και ταυτόχρονη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Γενικά φάνηκε ότι η επίτευξη μεγάλης ειδικής επιφάνειας απαιτεί πολυεπίπεδη κρυσταλλική δομή, καθώς και μεγάλο λόγο όγκου πόρων προς το μέγεθός τους. Έτσι, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες η παρουσία Cl<sup>-</sup> οδήγησε σε νάνο-κρυσταλλικό βαιμίτη μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας σε σχέση με τον αντίστοιχο που καταβυθίστηκε παρουσία NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Επιπλέον, παρουσία CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> επιτυγχάνονται μεγάλες ειδικές επιφάνειες

**Μέγεθος και Κατανομή πόρων.** Οι νάνο-κρυσταλλικοί βαιμίτες που καταβυθίζονται παρουσία ιόντων NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και Cl<sup>-</sup> περιέχουν μέσο-πόρους οι οποίοι παρουσιάζουν στενή κατανομή. Η παρουσία ιόντων CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ευνοεί την ανάπτυξη και μικρο-πορώδους ενώ τα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> την ανάπτυξη και μέσο-πόρων εκτός από μέσο-πόρους. Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης και του pH ευνοούν τη στενή κατανομή των πόρων στο μέσο-πορώδες χωρίς να είναι αναγκαία η γήρανση, μια ιδιότητα που είναι σημαντική για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές. Ίδιες κατανομές πόρων μπορούν να επιτευχθούν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά για παρατεταμένη γήρανση.

**Θερμοκρασία μετασχηματισμών.** Το μικρό μέγεθος πόρων αυξάνει την απαραίτητη θερμοκρασία μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> διευκολύνει όμως το μετασχηματισμό του σε α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Παράλληλα, η θερμοκρασία μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εξαρτάται και από την ποσότητα και τη θέση του περιεχόμενου νερού στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Πιο συγκεκριμένα, νερό εγκλωβισμένο μεταξύ των διπλοστοιβάδων του κρυσταλλικού πλέγματος αυξάνει τη θερμοκρασία μετασχηματισμού λόγω της δυσκολίας απομάκρυνσής τους, ενώ νερά που βρίσκονται στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών μειώνουν την απαραίτητη θερμοκρασία μετασχηματισμού σε η/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Θερμική σταθερότητα μεταβατικών αλουμινών.** Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές και σχετίζεται με την ικανότητα της αλούμινας να διατηρεί μεγάλη ειδική επιφάνεια, στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες και τη μορφολογία των πόρων της για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Προκειμένου λοιπόν μια μεταβατική αλούμινα να παρουσιάζει στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες, θα πρέπει ο πρόδρομος βαιμίτης να περιέχει μέσο-πόρους μικρού μεγέθους. Επιπλέον, η θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες πάνω από 900°C ευνοείται όταν ο νάνο-κρυσταλλικός βαιμίτης αποτελείται από κρυσταλλίτες χωρίς ατέλειες, δομές που επιτυγχάνονται για χαμηλούς ρυθμούς προσθήκης.

Τέλος, συγκρίνοντας τους νανοκρυσταλλικούς βαιμίτες που καταβυθίστηκαν στις συνθήκες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.1 παρουσία νιτρικών ιόντων και ιόντων χλωρίου, φάνηκαν τα εξής:

- i. Η παρουσία νιτρικών ιόντων, αυξάνει την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων
- ii. Το παραπάνω, σε συνδιασμό και με το μικρότερο λόγο όγκου πόρων προς το μέγεθός τους ( $V/d$ ), έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας των νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών. Προκειμένου να επιτευχθούν ειδικές επιφάνειες της τάξης των νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίζονται παρουσία ιόντων χλωρίου, απαιτείται γήρανση των υλικών στο μητρικό πολφό σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και pH, γεγονός που αυξάνει το κόστος της διεργασίας (κατανάλωση ενέργειας και αντιδραστηρίων).
- iii. Το μικρότερο μέγεθος μεσοπόρων που επιτυγχάνεται παρουσία ιόντων χλωρίου, εννοεί τη διατήρηση στενής κατανομής στο μέσο-πορώδες κατά τη θερμική επεξεργασία των υλικών, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές.

Για τους παραπάνω λόγους, το HCl επιλέχθηκε ως το πιο κατάλληλο οξύ για τη σύνθεση νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη με εξουδετέρωσή του από υπέρκορο αργλικό διάλυμα.

Τελειώνοντας, αξίζει να σημειωθεί ότι με την πειραματική διαδικασία που προτείνεται με την παρούσα διδακτορική διατριβή, καταβυθίστηκε νανο-κρυσταλλικός βαιμίτης, η θερμική επεξεργασία του οποίου οδήγησε σε  $\gamma$ - $Al_2O_3$  ειδικής επιφάνειας παρόμοιας με αντίστοιχα προϊόντα του εμπορίου (Catapal BS, Catapal NG, Dispal M). Μάλιστα, η ειδική αυτή επιφάνεια επιτεύχθηκε για θερμική επεξεργασία 2 ωρών, αντί των 3ωρών που διαρκεί η θερμική επεξεργασία των εμπορικών προϊόντων.



## Κεφάλαιο 9: Προτάσεις για το μέλλον

Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής θεωρείται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σημείο εκκίνησης για τη μελέτη των κατάλληλων συνθηκών που θα οδηγήσουν σε νάνο-κρυσταλλικούς βαιμίτες για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Μια πρώτη εργασία, αποτελεί η καταβύθιση νανοκρυσταλλικού βαιμίτη ξεκινώντας από διάφορες συγκεντρώσεις διαλυμάτων, προκειμένου να διερευνηθεί η σχέση του χρόνου καταβύθισης και των ιδιοτήτων των νανο-κρυσταλλικών βαιμιτών που καταβυθίζονται (ειδική επιφάνεια, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών κλπ).

Με βάση τις εφαρμογές του βαιμίτη, θα μπορούσαν επίσης να σχεδιαστούν πειράματα σε διάφορες συνθήκες. Για παράδειγμα, αν ο βαιμίτης προορίζεται για τη σύνθεση μεταβατικής αλούμινας που θα χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης σε εφαρμογές ρευστοστερεής κίνησης, αξίζει να μελετηθεί η χρήση  $H_2SO_4$ , η παρουσία του οποίου οδηγεί σε σφαιρικά σωματίδια. Η μελέτη αυτή μπορεί να περιλαμβάνει το συνδιασμό των συνθηκών που, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, θα εμποδίσει την ανάπτυξη μάκρο-πόρων και θα προκαλέσει την ανάπτυξη πόρων στο μέσο-πορώδες με στενή κατανομή (πχ. αυξημένη θερμοκρασία και γήρανση).

Η προσθήκη τασιενεργών ουσιών είναι επίσης μια παράμετρος που θα πρέπει να μελετηθεί καθώς με τη χρήση της αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματωμάτων ενώ επιτυγχάνονται και υψηλές ειδικές επιφάνειες. Η επιλογή της θα πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε οι πόροι που θα δημιουργηθούν κατά την απομάκρυνσή της να είναι μικροί, ούτως ώστε το τελικό προϊόν να διατηρεί στενή κατανομή πόρων στο μέσο-πορώδες κατά τη θερμική του επεξεργασία καθώς και θερμική σταθερότητα. Τέτοιες τασιενεργές ουσίες είναι αυτές με μικρό μέγεθος μορίων, καθώς οι πόροι που σχηματίζονται κατά την απομάκρυνσή τους έχουν παρόμοιο μέγεθος με το μόριό τους. Επιπλέον, αν η χρήση της μεταβατικής αλούμινας πρόκειται να είναι η δημιουργία μεμβρανών, τότε η δημιουργία ινών θα πρέπει να αποφευχθεί.

Μια επιπλέον μελέτη θα μπορούσε να συμπεριλάβει τις συνθήκες μετασχηματισμού του νάνο-κρυσταλλικού βαιμίτη σε  $\gamma-Al_2O_3$ , καθώς μείωση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας ή αλλαγή στο περιβάλλον θερμικής επεξεργασίας θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεταβατική αλούμινα υψηλότερης ειδικής επιφάνειας και μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας.

Τέλος, η χρήση πραγματικών και όχι συνθετικών διαλυμάτων Bayer για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων κρίνεται επιβεβλημένη.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. K. Wefers, C. Misra, 1987, "Technical paper No.19. Oxides and hydroxides of Aluminum", revised edition, Pittsburgh.
2. Δ. Πάνιας, 2006, «Μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων- Πρωτογενής Παραγωγή αλουμινίου», σημειώσεις από το μάθημα.
3. Διπλωματική εργασία Βαφεία Μιχάλη « Εφαρμογή Υπολογιστικής Χημείας για τη Θεωρητική Μελέτη Καταβύθισης Φάσεων Αργιλίου από Αργιλικά Διαλύματα», Αθήνα 2008, ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Υπ. Καθηγητής Πάνιας Δημήτριος.
4. G. G. Christoph et al, 1979, "The crystal structure of boehmite, Clays and Clay minerals", **Vol. 27**, No.2, pp. 81 - 86.
5. Roderick. J. Hill, 1981, "Hydrogen atoms in boehmite: A single crystal X-Ray diffraction and molecular orbital study", Clays and Clay minerals, **Vol.29**, No.6, pp. 435 - 445.
6. A. B. Kiss & P. Gadó, 1982, "A critical study of the hydrogen position in the crystal lattice of boehmite", Spectrochimica Acta, **Vol. 38A**, No.11, pp. 1231 -1236.
7. B.G. Linsen, J.M.H. Fortuin, C.Okkerse and J.J.Stegger, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Academic Press 1970, London and New York.
8. P. Alphonse and M.Courty, 2005, "Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite", Thermochimica Acta, **425**, pp. 75-89.
9. S. Brühne, S. Gottleib, W. Assmus, E. Alig and M.U. Schmidt, 2008, "Atomic structure analysis of nanocrystalline boehmite AlO(OH)", Grystal Growth and Design, **Vol.8 (2)**, pp. 489-493.
10. J.A. Fernando, D.D.L Chung, 2005, "Thermomechanical properties of alumina fiber membrane", Ceramics International, **Vol.31**, pp. 453-460.
11. S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic, N. Vdovic, 1999, "Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl<sub>3</sub> solutions in alkaline medium", Materials Chemistry and Physics **59**, 12-19.
12. Mani, T.V., Pillai, P.K., Damodaran, A.D., Warriar, K.G.K, 1994, "Dependence of calcination conditions of boehmite on the alumina particulate characteristics and sinterability", Materials Letters **19**, p. 237-241.
13. C. Wolverton, K.C. Hass, 2000, "Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas", Physical review B, **Vol. 63**, 024102, The American Society.

14. X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, M.L. Guzman-Castillo and F. Hernandez- Beltran, 2001, "Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite", *Journal of Solid State Chemistry*, **159**, pp. 32-40.
15. X. Krokidis, P. Raybaud, A-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, 2001, "Theoretical study of the dehydration Process of boehmite to  $\gamma$ -alumina", *J. Phys. Chem.*, **B**, pp. 5121-5130.
16. R.-S. Zhou and R. L. Snyder, 1991, "Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas", *Acta Cryst.*, B47, pp. 617-630.
17. I. Levin and D. Brandon, 1998, "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences", *J. Am. Soc.*, Vol. 81[8], pp. 1995-2012.
18. L. Radonjic, V. Srdic, L. Nikolic, "Relationship between the microstructure of boehmite gels and their transformation to  $\alpha$ -alumina", *Materials Chemistry and Physics*, **33**, 1993, pp.298-306.
19. H.-L. Wen and F.-S. Yen, 2000, "Growth characteristics of boehmite derived ultra fine  $\theta$  and  $\alpha$ -alumina particles during phase transformation", *J of Crystal Growth* (208), pp.696-708.
20. Hong, T.L., Liu, H-T., Yeh, C-T., Chen, H.S., Sheu, F-C., Leu, L-J., Wang, C.I., 1997, "Electron microscopic studies on pore structure of alumina", *Applied catalysis A: General* **158**, p. 257-271.
21. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, 2002, "Effect of crystallite size on the Thermal phase change and porous properties of boehmite", *Journal of colloid and interface Science* **248**, pp. 111-115.
22. G.K. Chuah, S. Jaenicke, T.H. Xu, 2000, "The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina", *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, pp. 345-353.
23. E. A. El-Katatny, S. A. Halawy, M.A. Mohamed, M. I. Zaki, 1998, "A novel synthesis of high area alumina via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-precipitated boehmite from sodium aluminate solutions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72**, pp. 320-328.
24. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori and T. Tsukada, 2002, "Relationship between formation conditions, properties and crystallite size of boehmite", *Journal of colloid and Interface Science* **253**, 308-314.
25. J.-F. Hochepiet, P. Nortier, 2002, "Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles", *Powder Technology*, 128, pp.268-275.

26. Hwang, K-T., Lee, H-S., Lee, H-S., Chung, K-C., Park, S-S., Lee, J-H., 2001, "Synthesis of aluminium hydrates by a precipitation method and their use in coatings for ceramic membranes", *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 375-380.
27. J. Lu, L. Gao, J. Guo, 2001, "Preparation and phase transition of superfine boehmite powders with different crystallinity", *Journal of Materials Science Letters*, **20**, pp.1873-1875.
28. K.Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, and T. Tsukada, 2002, "Relationship between Formation Conditions, Properties and Crystallite Size of Boehmite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, pp. 308-314.
29. G. Buelna, Y.S. Lin, L.X. Liu, J.D. Lister, 2003, "Structural and mechanical properties of nanostructured granular alumina catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, pp. 442-447.
30. T. Tsuchida, 2000, "Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite", *Journal of European Ceramic Society*, **20**, pp.1759-1764.
31. W. Deng, P. Bodart, M. Pruski, B.H. Shanks, 2002, "Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by non- ionic templating", *Microporous and Mesoporous Materials* **52**, pp. 169-177.
32. P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, H. Toulhoat, 2001, "Morphology and surface properties of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH): a density functional theory study", *Journal of catalysis*, **201**, pp. 236-246.
33. D. Fillipou & I. Paspaliaris, 1993, *Light Metals In. Light Metals* ed. K. Das Subaodh, The Minerals, Metals and Materials Soc., Pennsylvania, pp.119-123.
34. "Industrial alumina chemicals. Chapter 3: Industrial Production of Aluminium Hydroxides", 1986, American Chemical Society.
35. H. Y. Zhu, J.D. Riches, J.C. Barry, 2002, " $\gamma$ -alumina nanofibres prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant", *Chem. Mater.*, **14**, pp. 2086-2093.
36. H.Y. Zhu, L. Gao, D.Y. Song, S.P. Ringer, Y.X. Xi, R.L. Frost, 2005, "Manipulating the size and morphology of aluminium hydrous oxide nanoparticles by soft-chemistry approaches", *Microporous and mesoporous materials*, **85**, pp. 226-233.
37. C. Weiquan , L. Huiquan and Z. Guangxu,2010, "Enhancement on Synthesis of Boehmite Through a Precarbonization assisted Hydrogen Peroxide Route in Highly Alkaline Sodium Aluminate Solutions", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **18(3)**,pp. 500–505.
38. Z. Obrenovic', M. Milanovic', R. R. Djenadic', I. Stijepovic', K.P. Giannakopoulos, M. Perus'ic', L. Nikolic',2011,"The effect of glucose

- on the formation of the nanocrystalline transition alumina phases”, *Ceramics International* **37**, pp.3253–3263.
39. D.D. Macdonald, P. Buttler, D. Owen, 1974, “Hydrothermal hydrolysis of  $Al^{3+}$  and the precipitation of boehmite from aqueous solutions”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.77, No.20, pp.2474-2479.
  40. R. Brusasco, J. Gnassi, C. Tatian, J. Baglio, K. Dwight and A. Wold, 1984, “Preparation and Characterization of fibrillar boehmite and  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ”, *Mat. Res. Bull.*, **Vol.19**, pp. 1489-1496.
  41. J.P. Sterte and J-E. Otterstedt, 1986, “A study on the preparation and properties of fibrillar boehmite”, *Mat. Res. Bull.*, **Vol.21**, pp. 11159-11166.
  42. Y. Hakuta, T. Adschiri, H. Hirakoso, K. Arai, 1999, “Chemical equilibria and particle morphology of boehmite ( $AlOOH$ ) in sub and supercritical water”, *Fluid phase Equilibria*, **158-160**, pp. 733-742.
  43. T. Wang, R.L. Smith Jr., H. Inomata, K. Arai, 2002, “Reactive phase behaviour of aluminium nitrate in high temperature and supercritical water”, *Hydrometallurgy* **65**, pp.159-175.
  44. G. Li, R. L. Smith Jr., H. Inomata, K. Arai, 2002, “Synthesis and thermal decomposition of nitrate-free boehmite nanocrystals by supercritical hydrothermal conditions”, *Materials Letters* **52**, pp.175-179.
  45. D. Mishra, S. Anad, R.K. Panda, R.P. Das, 2000, “Hydrothermal preparation and characterization of boehmites”, *Materials Letters* **42**, pp.38-45.
  46. D. Mishra, S. Anad, R.K. Panda, R.P. Das, 2000, “Statistical optimization of conditions for the hydrothermal precipitation of boehmite”, *Hydrometallurgy* **58**, pp.169-174.
  47. S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic, 1999, “Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide”, *Materials Letters* **40**, pp.269-274.
  48. P. Benezeth, D. A. Palmer, D. J. Wesolowski, 1997, “The aqueous chemistry of aluminium. A new approach to high-temperature solubility measurements”, *Geothermics*. **Vol.26**, No.4, pp.465-481.
  49. C. Kaya, J. Y. He, X. Gu, E. G. Butler, “Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications”, 2002, *Microporous and Mesoporous Materials*, **54**, pp. 37-49.
  50. M. Nofza, F. Malza, J. Paulia, C. Jägera, S. Reinscha and G. Scholz, 2007, “Aluminum speciation and thermal evolution of aluminas resulting from modified Yoldas sols”, *Journal of solid state chemistry*, **Vol. 180**, Issue 9, pp. 2409-2419.

51. D. Quattrini, D. Serrano, S. Perez Catan, 2001, "Modifications in the microstructure of alumina porous materials by hydrothermal treatment", *Granular Matter* **3**, pp.125-130.
52. J. Sanchez- Valente, X. Bokhimi, F. Hernandez, 2003, "Physicochemical and catalytic properties of Sol-Gel aluminas aged under hydrothermal conditions", *Langmuir*, **19**, 3583-3588.
53. T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, 2004, "Microwave assisted preparation of hierarchical mesoporous-macroporous AlOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Lungmuir*, **20**, pp.1531-1534.
54. A. Muller, O. Heim, M. Panneerselvam, M. Willert-Porada, 2005, "Polyol method for the preparation of nanosized Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, boehmite and other oxides", *Materials Research Bulletin*, **40**, pp. 2153-2169.
55. D. Pantias, I. Paspaliaris, Fortschritte in der Hydrometallurgie, Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB, Heft 82 der Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik, Goslar, Germany, 18-20 November 1998, 111 - 127.
56. I. Paspaliaris, D. Pantias, A. Amanatidis, "Precipitation and calcination of monohydrate alumina from the Bayer process liquors" , Proceedings of the second annual workshop Eurothen '99, Gagliari, Sardinia, Italy, 18-20 January 1999, pp.532 - 547.
57. D. Pantias, I. Paspaliaris, 1999, "Precipitation of Boehmite from the Bayer Liquors: An Innovative and Promising Route for Alumina Production", *TRAVAUX* , **Vol. 26**, No. 30, pp. 147-156..
58. D. Pantias, I. Paspaliaris, Thermodynamic Determination of the Stability Area of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O systems", *Erzmetall* , **Vol.52**, No11, 1999, pp.585-595.
59. I. Paspaliaris, D. Pantias, A. Amanatidis, J. Mordini, D. Werner, G. Panou, D. Ballas, "Precipitation and calcination of monohydrate alumina from the Bayer process liquors", Proceedings of the third annual workshop Eurothen 2000, Lisboa, Portugal, January 2000, pp.539-556.
60. D. Pantias, P. Asimidis, I. Paspaliaris, "Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions. Model Development and Assessment", *Hydrometallurgy* **59**, 2001, pp. 15-29.
61. D. Pantias, I. Paspaliaris, A. Amanatidis, H.W. Schmidt, A. Hollnagel, "Boehmite Process: An Alternative technology in alumina production", Light Metals 2001, New Orleans, USA, February 2001, pp.97-103.
62. D. Pantias, C. Skoufadis, I. Paspaliaris, "Boehmite Process: An Innovative variation of the Bayer Process", European Metallurgical

- Conference 2001, Friedrichscaffen, Germany, September 2001, Volume 2, pp.371-384.
63. I. Paspaliaris, D. Panias, C. Skoufadis, "Precipitation and calcination of monohydrate alumina from the Bayer process liquors", Proceedings of the fourth annual workshop Eurothen 2001, Stockholm, Sweden, July 2001.
  64. C. Skoufadis, D. Panias, I. Paspaliaris, 2003, "Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions", *Hydrometallurgy* **68**, pp. 57-68.
  65. C. Skoufadis, D. Panias, I. Paspaliaris, "Theoretical determination of electrochemical properties of boehmite-water interface, as a tool for understanding the mechanism of boehmite precipitation", European Metallurgical Conference 2003, Vol.1, 321.
  66. D. Panias, I. Paspaliaris, "Boehmite Process- A new approach in alumina production", *Erzmetall*, **Vol.56**, No2, 2003, pp.75-81.
  67. D. Panias, 2004, "Role of boehmite/solution interface in boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions", *Hydrometallurgy* **74**, pp.203-212.
  68. H.A. Van Straten, B.T.W. Holtkamp, P.L. De Bruyn, 1984, "Precipitation from supersaturated aluminate solutions. I. Nucleation and growth of solid phases at room temperature", *J. of Colloid and Interface Science*, **Vol. 98**, No.2, p342-362.
  69. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Institute of Physics Publishing, 2001, reprinted from first publication 1996, Bristol and Philadelphia.
  70. M.C.Rocco, 1999, "Nanoparticles and nanotechnology research", *Journal of nanoparticle research*, **1**, editorial pp.1-6.
  71. M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, 2007, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, The Netherlands.
  72. Carl C. Koch, "Nano-structured Materials - Processing, Properties and applications. Part 1. Processing. Chapter 1: Chemical Synthesis of Nanostructured Particles and Films" by Shi Yu, Cheng-Jun Sun, and Gan-Moog Chow, 2006 William Andrew, 2<sup>nd</sup> edition, electronic version.
  73. Banert, T., Brenner, G., Peuker, U. A. (2006), Operating parameters of a continuous sono-chemical precipitation reactor, Proc. 5. WCPT, Orlando Fl., 23.-27. April 2006.
  74. Brinker, C.J.; G.W. Scherer (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press ISBN 0121349705.
  75. Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". *Chemical Reviews* **90** (1), pp. 33-72



76. M. P. Pileni (2006), Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol.1, No. 1, pp. 13-27.
77. N. Pinna, Nanoparticle synthesis in reverse micelles, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, at <http://nanoparticles.org/pdf/26-Pinna.pdf>
78. T. A. Kelf, 2006, Light- matter interactions on nano-structured metallic films, Thesis submitted in partial fulfillment for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering, Science and Mathematics, School of Physics and Astronomy, University of Southampton.
79. M. Hofmann-Antenbrink, B. von Rechenberg and H. Hofmann, 2009, Nanostructured Materials for Biomedical Applications, Transworld Research Network, ISBN: 978-81-7895-397-7 Editor: M. C. Tan, on line book.
80. W. H. De Jong and P. J.A Borm, 2008, Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards, *Int. J. Nanomedicine*, Vol. 3(2), pp. 133-149.
81. J.J. Ryan, H. R. Bateman, A. Stover, G. Gomez, S. K. Norton, W. Zhao, L. B. Schwartz, R. Lenk and C. L. Kepley, 2007, Fullerene Nanomaterials Inhibit the Allergic Response, *The Journal of Immunology*, Vol. 179, pp. 665 -672.
82. H. Koga and T. Kitaoka, 2010, On-Paper Synthesis of Silver Nanoparticles for Antibacterial Applications, *Silver Nanoparticles*, D. P. Perez (Ed.), ISBN: 978-953-307-028-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/on-paper-synthesis-of-silver-nanoparticles-for-antibacterial-applications>.
83. J. Cirasella, 2008, Historical bibliography of quantum computing, Appendix A. In: Yanofsky, N.S. & Mannucci, M.A. *Quantum Computing for Computer Scientists*. Cambridge: Cambridge UP. p. 319-324. Available from: <http://userhome.brooklyn.cuny.edu/cirasella/Pubs/QChistory.pdf>
84. Y. Lei<sup>1</sup>, F. Mehmood, S. Lee<sup>1</sup>, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlögl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss and S. Vajda, 2010, Increased Silver Activity for Direct Propylene Epoxidation via Subnanometer Size Effects, *Science*, Vol. 328 no. 5975, pp. 224-228.
85. B.Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang and C. M. Lieber, 2007, Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources, *Nature* 449, pp. 885-889.
86. J. Mongillo, 2007, *Nanotechnology 110*, Greenwood Press, ISBN - 13:978-0-313-33880-9, available online

87. W. Yave, A. Car, K.-V. Peinemann, 2010, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 350, Issues 1-2, pp. 124-129.
88. Y. Sekine, 2002, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperatures, *Atmospheric Environment*, Vol. 36 (35), pp. 5543-5547.
89. V. Tozzini, V. Pellegrini, 2011, Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers, *Structure*, Vol. 115 (51), pp. 1-14.
90. R. Tankhiwale, S. K. Bajpai, 2009, Craft copolymerization onto cellulose-based filter paper and its further development as silver nanoparticles loaded antibacterial food-packaging material, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 69 (2), pp. 164-168.
91. S. Peng, J. O'Keeffe, C. Wei, K. Cho, J. Kong, R. Chen, N. Franklin, H. Dai, 2001, Carbon Nanotube Chemical and Mechanical Sensors, Conference Paper for the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring, available at [http://people.nas.nasa.gov/~cwei/Publication/cnt\\_sensor.pdf](http://people.nas.nasa.gov/~cwei/Publication/cnt_sensor.pdf).
92. Harold P. Klug and Leroy E. Alexander, "X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials", John Wiley & Sons Inc, 1954.
93. Z. L. Wang, "Characterization of Nanophase Materials. Part 1. Technical Approaches. Chapter 1. Nanomaterials for Nanoscience and Nanotechnology by Z. L. Wang", 2000 Wiley-VCH Verlag GmbH, electronic version.
94. R.C. Mackenzie, 1970, "Differential Thermal Analysis", Vol.1, Fundamental aspects, Academic Press.
95. S.J Gregg, "Adsorption surface area and porosity", Academic Press Inc., London 1982, 2nd edition.
96. S. Brunauer, P. H. Emmet and S. Teller, 1938, "Adsorption of gases in Multimolecular Layers", Contribution from the Bureau of Chemistry & Soils and George Washington University.
97. Encyclopedia of Catalysis, John Wiley & Sons, Article Online Posting Date: July 15, 2002.
98. Ι. Χανδρινός, «Στοιχεία - Αρχές Χημικής Κινητικής & Κατάλυσης», Ε.Μ.Π. 1997, Τρίτη έκδοση
99. K.S.W.Sing, 1995, "Physisorption of Nitrogen by porous materials", *Journal of porous materials*, 2, pp. 5-8.
100. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, 1951, "The Determination of Pore volume and Area Distributions in Porous Substances. I.

- Computations from Nitrogen Isotherms”, Contribution from the Bureau of Chemistry & Soils and George Whashington University.
101. Materials Handbook, American Society for Metals, 9<sup>th</sup> edition, Vol. 9, Metallography of Microstructures.
102. Δ. Μ. Κεπαιπούλου, «Στοιχεία από τη (νάνο)κρυστάλλωση των άμορφων ταινιών  $(\text{Fe}_x\text{Co}_y)_{73}\text{Nb}_7\text{Si}_5\text{B}_{15}$ -Ανάπτυξη νέων νάνοκρυσταλλικών υλικών για ηλεκτρονικές εφαρμογές», 2007, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.
103. D. Briggs and M.P. Seah, “Practical Surface Analysis”, volume 1, John Wiley & Sons AND Salle and Sauerlander, second edition, 1990.
104. S. Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications”, Springer, 2003.
105. A. Dupasquier and A. P. Mills, “Positron Spectroscopy of Solids”, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 6-16 July 1993, IOS Press, 1993.
106. T. Wolfram and S. Ellialtioglu, “Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites”, Cambridge University Press, October 2006.
107. G. Moretti, 1998, “Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **Vol. 95**, Issues 2-3, pp. 95-144.
108. D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das, 2002, “Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites”, Materials Letters **53**, pp.133-137.
109. J.-F., Hochepped, O. Ilioukhina, M. H. Berger, 2003, “Effect of the Mixing procedure on Aluminium (oxide)- hydroxide obtained by Precipitation of Aluminium Nitrate with soda”, Materials Letters **57**, pp. 2817-2822.
110. L. Xu, L. Gao, D.Y. Song, S.P. Ringer, Y.X. Xi, R.L. Frost, 2005, “Manipulating the size and morphology of aluminium hydrous oxide nanoparticles by soft-chemistry approaches”, Microporous and mesoporous materials **85**, pp. 226-233.
111. M.L. Guzman-Castillo, F. Hernandez- Beltran, J.J. Fripiat, A. Rondriguez- Hernadez, R. Garcia de Leon, J. Navarrete-Bolanos, A. Tabon-Cervantes, X. Bokhimi, 2005, “Physicochemical properties of aluminas obtained from different aluminium salts”, Catalysis Today, **107-108**, pp. 874-878.

- 112.R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic- Gvozdenovic, I. Petrovic-Prevelic, Dj. Janackovic, 2003, "Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles", Powder Technology **133**, pp. 185-189.
- 113.S. Ramanathan, S.K. Roy, R. Bhat, D.D. Upadhyaya, A.R. Biswas, 1995, "Alumina powders from aluminium nitrate- urea and aluminium sulphate-urea reactions - The role of the precursor anion and process conditions on characteristics", Ceramics International **23**, pp. 45-53.
- 114.C-C. Lo, L. Meites, E. Matijevic, 1982, "A microcalorimetric investigation of the thermodynamics of formation of the  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{AlSO}_4^+$  and  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$  ions in aqueous solutions at temperatures between 25 and 70°C", Analytica Chimica Acta, **139**, pp. 197-205.
- 115.H. Li, J. Addai-Mensah, J.C. Thomas, A.R. Gerson, 2005, "The crystallization mechanism of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  from sodium aluminate solutions", J. of Crystal Growth **279**, pp. 508-520.
- 116.Δ. Πάνιας, «Σημειώσεις Γενικής Χημείας», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003.
- 117.A.R. Gerson, J. Ralston and R. St. Smart, 1996, "An Investigation on the Mechanism of Gibbsite nucleation using Molecular Modeling", Colloids and Surfaces, **110**, pp.105-117.
- 118.C. Misra, 1970, "Methods, apparatus: new product research, process development and design", Chemistry and Industry, pp. 619-623.
- 119.J.-P. Jolivet, M. Henry and J. Livage, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", John Willey & Sons Ltd, 2000, translated in English by the original *De la Solution à l' Oxyde*, 3<sup>rd</sup> edition, Masson Paris 1994.
- 120.H.A. Van Straten, B.T.W. Holtkamp, P.L. De Bruyn, 1984, "Precipitation from supersaturated aluminate solutions. II. Role of temperature", J. of Colloid and Interface Science, **Vol. 102**, No.1, p. 260-277.
- 121.H. Li, J. Addai-Mensah, J. C. Thomas, A. R. Gerson, 2003, "A study of colloidal Al(III)-containing species in fresh/caustic aluminate solutions", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **Vol. 223**, Issues 1-3, pp. 83-94.
- 122.S.L. Wang, M.K. Wang, Y.M. Tzou, 2003, "Effect of temperatures on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **Vol. 231**, Issues 1-3, pp.143-157.
- 123.De Hek, H., Stol, R.J., De Bruyn, P., L., 1978, "Hydrolysis precipitation studies of Aluminum (III) Solutions, The role of the sulfate ion", Journal of colloid and interface science, **Vol. 64**, Issue 1, pp. 72-89.

124. J. T. Kloprogge, Loc V. Duong, B. J. Wood, R. L. Frost, 2006, "XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **Vol. 296**, pp. 572-576.
125. J. Temuujin, Ts. Jadambaa, K.J.D. Mackenzie, P. Angerer, F. Porte, F. Riley, "Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts", *Bull. Mater. Sci.*, **Vol. 23**, No. 4, August 2000, pp. 301-304.
126. T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada, *J. Mater. Chem.* 9, 1999, pp. 549-553.
127. M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 2003, pp. 4279-4289.
128. J. A. Wang, X. Bokimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, *J. Phys. Chem., B* 103, 1999, pp. 299-303.
129. Engelhard corp., Catalytic grades of alumina 1995, in [www.catalysts.basf.com](http://www.catalysts.basf.com)
130. A. Szymanska-Kolasa, M. Lewandowski, C. Sayag, G. Djega-Mariadassou, "Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurisation of dibenzothiophene", *Catalysis Today* **119**, 2007, pp. 7-12.
131. Inui, T., Miyake, T., Fukuda, K., Takegami, Y., "Control of pore structures of  $\gamma$ -alumina by the calcinations of boehmite prepared from gibbsite under specific conditions", *Applied catalysis*, **6**, 1983, pp. 165-173.
132. S. Kwon and G. L. Mesing, "The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates: boehmite", *NanoStructure Materials*, **Vol. 8**, No. 4, 1997, pp. 399-418.
133. C. H. Skek, J. K. L. Lai, T. S. Gu and G. M. Lin, "Transformation evolution and infra red adsorption spectra of amorphous and crystalline nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders", 1997, *NanoStructured Materials*, **Vol. 8**, No. 5, pp. 605-610.
134. Y. Wang, J. Wang, M. Shen and W. Wang, "Synthesis and properties of thermostable  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by hydrolysis of phosphide aluminium", 2009, *Journal of Alloys and Compounds*, **Vol. 467**, pp. 405-412.

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

[www.understandingnano.com](http://www.understandingnano.com)



# *ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1*

## *Μέθοδος Bayer*





## **Μέθοδοι Παραγωγής Αλουμίνας**

Η πρώτη εμπορική παραγωγή αργιλίου πραγματοποιήθηκε το 1855 στη Γαλλία από τον H. Sainte-Claire Deville, ο οποίος χρησιμοποίησε νάτριο για την αναγωγή αργιλίου από χλωριούχο αργίλιο. Όπως συμβαίνει συνήθως, οι δυνατότητες χρήσης του καινούργιου και ελαφρού μετάλλου στην στρατιωτική βιομηχανία οδήγησαν στην υποστήριξη της τεχνολογίας αυτής από την κυβέρνηση, καθώς ο Ναπολέων ο 3<sup>ος</sup> ευελπιστούσε στη χρήση του για την κατασκευή οπλισμού μικρού βάρους. Η μέθοδος όμως που αναπτύχθηκε από τον Sainte-Claire Deville έδινε αλουμίνιο καθαρότητας μικρότερης από 95% ενώ η τιμή του ήταν ακριβότερη από του χρυσού [1].

Ανεξάρτητες ανακαλύψεις το 1886 από τους Hall στις Ηνωμένες Πολιτείες και του Héroult στη Γαλλία, οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου ηλεκτρολυτικής ανάκτησης αλουμινίου από αλουμίνα με σχετικά υψηλή καθαρότητα, η οποία παραμένει η βάση της παραγωγής αλουμινίου ακόμα και σήμερα [2].

Τον Αύγουστο του 1888 ο Αυστριακός χημικός Karl Josef Bayer απέκτησε τη γερμανική πατέντα με αριθμό 43977 για την ανάπτυξη μιας βελτιωμένης διαδικασίας παραγωγής αλουμινίου από βωξίτη, με τη μέθοδο αυτή να ονομάζεται προς τιμήν του «Μέθοδος Bayer». Ο Bayer αρχικά δούλεψε πάνω στη μεθόδό του στη χημική μονάδα Tetelev κοντά στην Αγία Πετρούπολη, ενώ μέχρι το 1900 είχε επιβλέψει την κατασκευή μονάδων βασισμένων στη μέθοδο Bayer σε Γερμανία, Αγγλία, Γαλλία, Ιταλία και Ηνωμένες Πολιτείες. Η πρώτη εταιρεία που εφάρμοσε τη μέθοδο Bayer στις Ηνωμένες Πολιτείες ήταν η Χημική Εταιρεία Merrimac στη Μασαχουσέτη με τη μονάδα της Alcoa να κατασκευάζεται το 1901 στο Ανατολικό St. Louis του Ιλλινόις. Από τότε, περισσότερες από 25 χώρες έχουν κατασκευάσει αντίστοιχες μονάδες για την παραγωγή αλουμινίου από κοιτάσματα βωξίτη, με το παραγόμενο αλουμίνιο να ξεπερνά τους 40x10<sup>6</sup> τόνους ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα [3].

### **Μέθοδος Bayer**

Ο βωξίτης αποτελεί την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται κατά τη μέθοδο αυτή για την παραγωγή αλουμίνας. Οι βασικοί τύποι βωξίτη είναι ο γιββοιτικός, ο βαιμιτικός και ο διασπορικός, με μεγαλύτερο εμπορικό ενδιαφέρον να παρουσιάζουν οι δυο πρώτοι (γιββοιτικός και βαιμιτικός) λόγω της εκχύλισής τους με διάλυμα NaOH σε ηπιότερες συνθήκες με τη μέθοδο Bayer [4]. Από τα υπόλοιπα συστατικά των βωξιτών, τα οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου ( $\alpha$ -FeO(OH),  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeTiO<sub>3</sub>) δεν προσβάλλονται από το διάλυμα καυστικού νατρίου και παραμένουν αδιάλυτα (ερυθρά ιλύς) [4]. Αντίθετα, μέρος του οξειδίου του πυριτίου που και αυτό συνυπάρχει στο βωξίτη (κυρίως στους βωξίτες της Δυτικής Αυστραλίας), αντιδρά με το διάλυμα καυστικού νατρίου οδηγώντας τελικά σε αδιάλυτα πυριτικά άλατα αργιλίου - νατρίου, προκαλώντας την απώλεια καυστικού νατρίου και αλουμινίου από το διάλυμα της εκχύλισης [4]. Τα υπόλοιπα συστατικά των βωξιτών όπως χρώμιο, βανάδιο, ψευδάργυρος και γάλλιο βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις και έχουν μικρή επίδραση στην απόδοση της διεργασίας Bayer ή στην ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου Bayer έχουν παραμείνει αναλλοίωτα για περισσότερα από 100 χρόνια, με το διάγραμμα ροής της, όπως εφαρμόζεται σήμερα, να παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα Α.



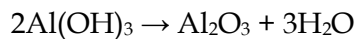
Το διάλυμα που υπερχειλίζει στους παχοντές βρίσκεται σε θερμοκρασία 375K (102°C) και θα πρέπει να ψυχθεί σε θερμοκρασία 335-345K (62-72 °C) πριν την καταβύθιση. Ακολουθεί η προσθήκη φύτρων λεπτομερών κρυστάλλων  $Al(OH)_3$ , οπότε το περιεχόμενο στο διάλυμα αργλικό νάτριο υδρολύεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



σχηματίζοντας στερεό γιββόιτη. Η **καταβύθιση** διαρκεί 30-100 ώρες και πραγματοποιείται σε μεγάλες κυλινδρικές δεξαμενές διεταγαγμένες σε σειρά, οι οποίες βρίσκονται υπό ανάδευση. Η καταβύθιση θεωρείται ολοκληρωμένη όταν ο γραμμομοριακός λόγος  $Na_2O/Al_2O_3$  λάβει την τιμή 3,4 έως 3,9 [4].

Ο πολφός που εξέρχεται από την τελευταία δεξαμενή καταβύθισης **διαχωρίζεται** σε δυο μέρη μέσω υδροκυκλώνων. Το μέρος που περιέχει λεπτομερή σωματίδια  $Al(OH)_3$  περνάει από περιστρεφόμενα φίλτρα οπότε, το στερεό επιστρέφει στην πρώτη δεξαμενή διάσπασης ως **φύτρα**, ενώ το υγρό συμπυκνώνεται με εξάτμιση και επαναχρησιμοποιείται σε επακόλουθη εκχύλιση [3,4].

Το μέρος που περιέχει χονδρομερή γιββόιτη διηθείται και αφού πλυθεί υπόκειται σε **πύρωση** προκειμένου ο γιββόιτης να μετασχηματιστεί σε  $Al_2O_3$ . Η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 1380K (1107°C) οδηγώντας στην αντίδραση



Η πύρωση του γιββόιτη είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία που απαιτεί ενέργεια 3GJ/t παραγόμενης αλούμινας. Η παραγόμενη άνυδρη αλούμινα αποτελεί πρώτη ύλη της μεθόδου Hall- Heroult με την οποία τελικά παράγεται το καθαρό μέταλλο αλουμίνιο [4].

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. I.J. Polmear, 1995, "Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals", Butterworth-Heinemann, 3<sup>rd</sup> edition.
2. K. Wefers, C. Misra, 1987, "Technical paper No.19. Oxides and hydroxides of Aluminum", revised edition, Pittsburgh.
3. Δ. Πάνιας, 2006, «Μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων- Πρωτογενής Παραγωγή αλουμινίου», σημειώσεις από το μάθημα.
4. Χ. Σκουφάδης, «Καταβύθιση μονένυδρης αλούμινας από υπέρκορα αργλικά διαλύματα καυστικού νατρίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες», Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2006.



## *ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2*

### *Δημοσιεύσεις*



1. D. Pantias, A. Krestou, “Alumina hydrate precipitates in the system  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  (supersaturated)/ $\text{HNO}_3$ , Proceedings of the *European Metallurgical Conference 2005*, Dresden, Germany, September 18-21, 2005, Vol. 4, pp. 1403-1417.
2. D. Pantias, A. Krestou, “Effect of different anions on the precipitation of fine particles of alumina hydrates from supersaturated sodium aluminate solutions”, 2<sup>nd</sup> International Conference on *Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, AMIREG 2006, Hania, Greece, pp.269- 274.
3. D. Pantias, A. Krestou, “Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions”, *Powder Technology* 175, 2007, pp. 163-173. (32 εταιροαναφορές).
4. Α. Κρέστου, Δ. Πάνιας, «Μελέτη της επίδρασης ανιόντων στις ιδιότητες νανο-κρυσταλλικού βαιμίτη κατά την καταβύθισή του από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα στους 60°C», Πάτρα, 07-09/12/2007.
5. D. Pantias, A. Krestou, “Synthesis of nano-boehmite from aluminate solutions in catalytic applications”, invited lecture in 3<sup>rd</sup> International Symposium *Of Light Metals and Composite Materials*, 12-14 September, 2008, Belgrade, Serbia.
6. A. Krestou, D. Pantias, “Physicochemical properties of nano-crystalline boehmite precipitated at 90°C: effect of neutralization rate”, submitted in *Journal of Materials Chemistry and Physics* on January 2013.